

Neue komplexe Chloronitrosylruthenate

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Gabriele Derenthal
aus Köln

Köln 2003

Berichterstatter:

Prof. Dr. Gerd Meyer

Priv.-Doz. Dr. Mathias Wickleder

Tag der mündlichen Prüfung:

19. 02. 2003

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von August 2000 bis September 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die überaus interessante Themenstellung und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Abstract

In this thesis, the synthesis of complex chloronitrosyl ruthenates(III) with mono-, di- and tri-valent cations starting from $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ via the compounds $Ag_2[Ru(NO)Cl_5]$ and $H_2[Ru(NO)Cl_5]$, respectively, is presented. Their structures were investigated by single crystal X-ray diffraction.

Because of the well-known hydrolytic tendency of the $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ anion in solution, the reactions yielded not only the expected pentachloronitrosyl ruthenates, but also compounds with the anions $[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]^-$ and $[Ru(NO)Cl_4(OH)]^{2-}$.

All compounds contain various amounts of water molecules forming the coordination spheres of the cations. The crystal colour varies between light and dark red, caused by the complex anion. The crystals mostly show an isometric habit and strong hygroscopic behaviour.

In **$Li_2[Ru(NO)Cl_5] \cdot 6 H_2O$** , **$Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 6 H_2O$** , **$Pr[Ru(NO)Cl_4(OH)]_3 \cdot 9 H_2O$** , **$Er[Ru(NO)Cl_5](NO_3) \cdot 12 H_2O$** and **$La_2[Ru(NO)Cl_5](NO_3)_4 \cdot 14 H_2O$** the structures consist of isolated polyhedra, whose arrangement can be derived from the structure types of NaCl (Li- and Mg-compound), Perovskite (Pr-compound), CsCl (Er-compound) and AIB_2 (La-compound), respectively.

In **$Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$** and also in the closely related structures of **$Ca[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot x H_2O$** and **$Sr[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 5 H_2O$** , the coordination polyhedra of the anions are connected via faces and edges and form complex units.

In the crystal structures of **$Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$** and **$SrK_2[Ru(NO)Cl_5] \cdot 8 H_2O$** , the connection of the coordination polyhedra leads to the formation of layers. In the case of the SrK-salt, the structure can be derived from the potassium compound.

The existence of hydrogen bonds forming bridges between the complex units or layers is discussed for all of the compounds presented in this thesis.

Abstract

Ausgehend von der bekannten Kaliumverbindung $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ wurde über die intermediäre Bildung des schwerlöslichen $\text{Ag}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ oder der freien Säure $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ die Darstellung von neuen komplexen Chloronitrosylverbindungen des dreiwertigen Rutheniums mit ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen erreicht und ihr struktureller Aufbau durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen charakterisiert.

Aufgrund der bekannten Hydrolysetendenz des $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anions in wässriger Lösung entstanden dabei neben den ursprünglich angestrebten Pentachloronitrosylruthenaten auch Verbindungen mit den komplexen Anionen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]^{2-}$. Alle Substanzen enthalten dabei variierende Mengen Kristallwasser, welches die Kationen als Solvathülle umgibt.

Bedingt durch das Anion besitzen die Kristalle eine von hell- bis tiefdunkelrot variierende Farbe. Die Verbindungen kristallisieren bis auf wenige Ausnahmen bevorzugt mit isometrischem Habitus und mäßig gut ausgebildeten Kristallflächen. Viele der untersuchten Verbindungen zeigen dabei ein ausgeprägt hygroskopisches Verhalten.

In $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ liegen die komplexen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anionen als isolierte Polyeder vor. Die Anordnung der kationischen und anionischen Einheiten leiten sich dabei in den Lithium- und Magnesiumverbindungen vom NaCl-Typ, in der Praseodymverbindung vom Perowskit, in der Erbiumverbindung vom CsCl-Typ und in der Lanthanverbindung vom AlB_2 -Typ ab.

In den strukturell eng verwandten Verbindungen $\text{Ca}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sowie in $\text{Ba}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ führt dagegen eine Verknüpfung der Ruthenatoktaeder mit den Koordinationspolyedern der Kationen zur Bildung mehrkerniger Einheiten.

In $\text{Ba}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und dem gemischt-kationischen $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ resultiert aus der Polyederverknüpfung die Ausbildung zweidimensionaler Schichtstrukturen. Hierbei kann die Strontiumkaliumverbindung von der Struktur der reinen Kaliumverbindung abgeleitet werden.

Zusätzlich kommt es in allen Salzen durch Wasserstoffbrücken zu einer Vernetzung der strukturbildenden Einheiten oder Schichten.

**Nicht das Beginnen wird belohnt, sondern
einzig und allein das Durchhalten..**

Katharina von Siena

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1	Einleitung	1
2	Physikalische Methoden	3
2.1	Grundlagen der Kristallographie	3
2.2	Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse	3
2.2	Methoden der Röntgenstrukturanalyse	5
3	Chemikalien und Hilfsmittel	6

Spezieller Teil

1	Syntheseplanung	7
1.1	Reaktionsrouten	7
1.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	8
2	$\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
	Lithium-pentachloronitrosylruthenat(III)-hexahydrat	12
2.1	Darstellung	12
2.2	Bestimmung der Kristallstruktur	12
2.3	Beschreibung der Kristallstruktur	18
3	$\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	
	Strontiumkalium-bis[pentachloronitrosylruthenat(III)]-octahydrat	24
3.1	Darstellung	24
3.2	Bestimmung der Kristallstruktur	24
3.3	Beschreibung der Kristallstruktur	28
4	$\text{Mg}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	
	Magnesium-pentachloronitrosylruthenat(III)-heptahydrat	38
4.1	Darstellung	38
4.2	Bestimmung der Kristallstruktur	38
4.3	Beschreibung der Kristallstruktur	41

5	$\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	45
	Strontium-tetrachlorohydroxynitrosylruthenat(III)-pentahydrat	
5.1	Darstellung	45
5.2	Bestimmung der Kristallstruktur	45
5.3	Beschreibung der Kristallstruktur	49
6	$\text{Ca}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 4,3(3) \text{H}_2\text{O}$	56
	Calcium-tetrachlorohydroxynitrosylruthenat(III)-hydrat	
6.1	Darstellung	56
6.2	Bestimmung der Kristallstruktur	56
6.3	Beschreibung der Kristallstruktur	62
7	$\text{Ba}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	65
	Barium-tetrachlorohydroxynitrosylruthenat(III)-dihydrat	
7.1	Darstellung	65
7.2	Bestimmung der Kristallstruktur	65
7.3	Beschreibung der Kristallstruktur	68
8	$\text{Ba}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	74
	Barium-bis[aquatetrachloronitrosylruthenat(III)]-pentahydrat	
8.1	Darstellung	74
8.2	Bestimmung der Kristallstruktur	74
8.3	Beschreibung der Kristallstruktur	78
9	$\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	84
	Praseodym-tris[aquatetrachloronitrosylruthenat(III)]-nonahydrat	
9.1	Darstellung	84
9.2	Bestimmung der Kristallstruktur	84
9.3	Beschreibung der Kristallstruktur	92
10	$\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	97
	Erbium-pentachloronitrosylruthenat(III)-nitrat-dodecahydrat	
11.1	Darstellung	97
11.2	Bestimmung der Kristallstruktur	97
11.3	Beschreibung der Kristallstruktur	101

11	$\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	106
	Lanthan-pentachloronitrosylruthenat(III)-tetranitrat-tetradecahydrat	
11.1	Darstellung	106
11.2	Bestimmung der Kristallstruktur	106
11.3	Beschreibung der Kristallstruktur	112
12	Zusammenfassung	118
13	Literatur	124
14	Anhang	126

1 Einleitung

Bei seinen Forschungen über Platinmetalle und ihre Verbindungen stieß *Claus* Mitte des 19. Jahrhunderts auf eine Substanz, der von *Berzelius* die Zusammensetzung $\text{IrCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ zugeschrieben worden war, die aber ein für Iridium völlig untypisches chemisches Verhalten zeigte [1]. Bei ihrer Untersuchung entdeckte er 1844 ein neues, bis dahin unbekanntes Element, das sich in eine noch offene Lücke bei den Platinmetallen einordnen ließ und dem er den Namen Ruthenium gab. Aufgrund dieser Erkenntnis korrigierte er die Zusammensetzung der untersuchten Verbindung in $\text{RuCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ und entdeckte darüber hinaus ein analoges Ammoniumsalz sowie ein wasserhaltiges Natriumsalz mit der Zusammensetzung $\text{RuCl}_4 \cdot 2 \text{NaCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

1888 untersuchte *Joly* einige Reaktionsprodukte [2], die bei dem Versuch entstanden waren, aus unreinen Rutheniumabfällen das von *Claus* entdeckte $\text{RuCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ zu synthetisieren. Dabei fand er in allen Proben scheinbare Verunreinigungen durch Stickstoff und Sauerstoff, die sich auch durch wiederholte Umkristallisation nicht entfernen ließen und die zudem in einem charakteristischen stöchiometrischen Mengenverhältnis enthalten waren. Eingehendere Studien bewogen *Joly*, die Zusammensetzung der Probe gemäß $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$ zu berichtigen. Nachfolgende Untersuchungen an den von *Claus* beschriebenen analogen Ammonium- und Natriumverbindungen zeigten dann, daß ihre Zusammensetzung den gleichen systematischen Fehler aufwiesen und entsprechend korrigiert werden mußten. Es dauerte jedoch noch zwanzig Jahre, bis *Werner* 1907 die komplexe Natur dieser Verbindungen erkannte und sie folglich als $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [3] formulierte.

In der Mitte des 20. Jahrhunderts erwachte das in der Zwischenzeit deutlich abgeebbte Interesse an Nitrosylverbindungen des Rutheniums erneut, als im Zuge der Nukleartechnik Probleme bei der Verarbeitung nuklearer Brennstoffe auftauchten und detailliertere Untersuchungen an dieser Substanzklasse erforderlich machten [4]. Inzwischen sind unter allen Übergangsmetallen (einschließlich der Platinmetalle) vom Ruthenium die größte Anzahl an Nitrosylkomplexen bekannt [5], jedoch konzentriert sich die Forschung dabei in erster Linie auf Nitronitrosyl- und Nitratonitrosylkomplexe.

1977 und 1988 wurden dann von *Hauser et al.* [6] und *Woike et al.* [7] im Natriumnitroprussid $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ angeregte metastabile Elektronenzustände gefunden, die durch Einstrahlung von Licht reversibel erzeugt werden können und die bei Temperaturen unter 160 K eine erstaunlich lange Lebensdauer von 10^7 Sekunden besitzen [8]. Daher eignen sich Kristalle von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ für die technische Nutzung als optischer Informationsspeicher mit extrem hoher Speicherdichte. 1989 entdeckte *Woike* [9] entsprechende elektronisch angeregte Zustände auch am formal analog aufgebauten $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. Hierbei erwies sich in der Rutheniumverbindung der Existenzbereich der angeregten Zustände als zu höheren Tempe-

raturen verschoben, was einen Schritt in Richtung einer kommerziellen Nutzung bedeutet. Dieser Umstand legte zudem die Vermutung nahe, daß die Art des Zentralatoms und die Natur der Liganden im komplexen Anion, wie auch die Wahl des Kations in diesen Verbindungen einen Einfluß auf die Lage des thermischen Existenzbereichs der elektronischen Zustände ausübt.

Seit Ende des 19. Jahrhunderts wurden anorganische Halogenonitrosylruthenate der Alkalimetalle in der Literatur beschrieben [10-14]. Strukturbestimmungen [15-23] an dieser Substanzklasse erfolgten jedoch erst in den letzten fünfzig Jahren. Seit dieser Zeit wurde darüber hinaus eine Vielzahl an Berichten publiziert, die sich mit detaillierten Untersuchungen ihrer physikalischen Eigenschaften beschäftigten. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Schwingungs- und Kernresonanzspektren der Verbindungen gelegt. Ebenso wurden in neuerer Zeit vermehrt Pentachloronitrosylruthenate mit organischen Kationen beschrieben.

Darstellung und Strukturbestimmungen von Halogenonitrosylruthenaten mit zwei- und höherwertigen Kationen sind dagegen in der Literatur bis heute nicht zu finden. Das Ziel der vorliegenden Dissertation bestand daher in der Synthese neuer Verbindungen dieser speziellen Substanzklasse sowie ihrer strukturellen Charakterisierung.

2 Physikalische Methoden

2.1 Grundlagen der Kristallographie

Kristalline Feststoffe zeichnen sich durch einen dreidimensional periodischen, systematischen Aufbau aus und unterscheiden sich dadurch von Flüssigkeiten, Gasen und amorphen Festkörpern. Ihre kleinste Grundeinheit ist die Elementarzelle, welche durch ihre Gitterkonstanten definiert wird. Die in der Elementarzelle durch translatorische Verschiebungen resultierenden Symmetriebeziehungen werden dabei anhand der sieben Kristallsysteme und der vierzehn Bravais-Gitter beschrieben. Die 32 Punktgruppen charakterisieren darüber hinaus die sich aus Spiegelungen und Drehungen ergebenden Symmetriebeziehungen. Hierbei werden die Symmetrieelemente gemäß der Nomenklatur von Hermann-Mauguin bezeichnet. Durch Kombination von Translationssymmetrie und Punktgruppen ergeben sich schließlich die 230 Raumgruppen, welche eine eindeutige Beschreibung der Symmetrie der Kristalle ermöglichen. Innerhalb eines Kristallgitters wird dabei durch drei beliebige, nicht kolineare Gitterpunkte eine Netzebene definiert, deren Kennzeichnung durch die Miller'schen Indices (hkl) erfolgt.

2.2 Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse

Die Gitterkonstanten kristalliner Feststoffe liegen in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, was dazu führt, daß ein Kristall auf auftreffende Röntgenstrahlung wie ein dreidimensionales Beugungsgitter wirkt. Die Beugung beruht dabei auf einer Streuung der elektromagnetischen Wellen an den im Kristall enthaltenen Elektronen, und so hängt die Intensität der gebeugten Strahlung von der Elektronendichte aller Atome im Kristall ab. Kristallographisch gesehen kann die Beugung als (partielle) Reflexion der Röntgenwellen an den Netzebenen des Kristallgitters interpretiert werden, bei der die an den einzelnen Ebenen reflektierten Wellen einander überlagern. Eine konstruktive Interferenz tritt hierbei jedoch nur ein, wenn die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

mit : θ = Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d_{hkl} = Netzebenenabstand

Aus dem Winkel und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung lassen sich Rückschlüsse auf die Anordnung und Art der Atome im Kristall ziehen. Dabei ist zu beachten, daß die Intensität der detektierten Strahlung durch verschiedene Phänomene wie der räumlichen Ausdehnung und Schwingung der Atome, Divergenz der Strahlung, Absorption etc. beeinflusst

wird, was durch entsprechende Korrekturfaktoren ausgeglichen werden muß.

Die Gesamtheit von Lage und Intensität aller Beugungsreflexe eines Kristalls kann mathematisch als Fouriertransformation der Elektronendichtefunktion des Kristalls interpretiert werden. Die Strukturaufklärung an Kristallen basiert daher auf der Möglichkeit, diese komplexe Elektronendichtefunktion durch Rücktransformation in ihre Einzelwellen $F_0(hkl)$ (Fourierkoeffizienten) zu zerlegen. Sind deren Amplitude $|F_{hkl}|$ und koordinatenabhängige Wellenphase $e^{i\varphi}$ bekannt, können daraus die Lagen aller Atome in der Elementarzelle mittels einer Fouriersynthese berechnet werden :

$$F(x,y,z) = \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

Das Problem der Röntgenstrukturanalyse liegt nun darin, daß lediglich die Intensitäten (Strukturamplituden) $I_0(hkl)$ der gebeuten Reflexe, welche dem Quadrat des Betrags der Strukturfaktoren proportional sind, experimentell zugänglich sind, nicht jedoch die Phaseninformation. Dies ist das sog. Phasenproblem, zu dessen Lösung verschiedene mathematische Verfahren herangezogen werden :

$$I_0(hkl) \approx |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi}$$

Unter ihnen eignet sich die „Patterson-Synthese“ besonders für Strukturen, die wenige Schweratome enthalten. Zur Berechnung der Patterson-Funktion werden dabei die gemessenen Strukturamplituden F_0^2 verwendet, woraus die Abstandsvektoren zwischen den Schwerpunkten der Elektronendichte in der Elementarzelle resultieren.

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \{ \cos [2\pi (hu + kv + lw)] + i \sin [2\pi (hu + kv + lw)] \}$$

Im Gegensatz hierzu werden bei den „direkten Methoden“ anhand von statistischen Verfahren unter Berücksichtigung der Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren die systematischen Phasenbeziehungen ermittelt. Aus dem Ergebnis erhält man die Phasen der Strukturfaktoren, woraus dann mittels Fouriersynthese die Lageparameter der Atome bestimmt werden können.

Die Bestimmung der Atomlagen der leichteren Atome erfolgt bei beiden Verfahren durch nachfolgende Differenzfouriersynthesen, die auf dem Vergleich der berechneten mit den beobachteten Strukturfaktoren beruhen. Eine Verfeinerung des Strukturmodells wird mit least-squares-Rechnungen unter möglichst ständiger Verbesserung der R-Werte erreicht. Die Güte des ermittelten Strukturmodells wird dabei durch die Residual-Werte (R-Werte) und den Goodness-of-fit-Wert S angegeben.

$$S = \sqrt{\frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{n - p}} ; \quad R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} ; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}}$$

mit : F_o = beobachteter Strukturfaktor,

F_c = berechneter Strukturfaktor wobei gilt : $w = 1/s^2 (F_o^2)$

2.3 Methoden der Röntgenstrukturanalyse

Um die Struktur einer unbekannten Verbindung vollständig bestimmen zu können, ist in der Regel die Untersuchung eines Einkristalls dieser Substanz erforderlich.

Die Einkristalldiffraktometer IPDS I und IPDS II (Imaging Plate Diffraction System) der Firma STOE&Cie arbeiten mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung. Die Aufnahmebedingungen ähneln jenen des Drehkristallverfahrens. Der Einkristall wird hierbei in einem Markröhrchen auf einem Goniometerkopf im Röntgenstrahl justiert. Die Reflexe fallen auf eine mit BaBrF:Eu²⁺ beschichtete Bildplatte hinter dem Kristall. Die am Ort des Reflexes auftreffende Energie der Röntgenstrahlung wird in Form von elektronischer Anregungsenergie gespeichert, als Lumineszenzstrahlung abgegeben und mit einem Photomultiplier in elektrische Signale umgewandelt. Der Vorteil dieses Systems liegt in seiner schnellen Arbeitsweise, welche die Aufnahme eines vollständigen Intensitäts-Datensatzes innerhalb eines Tages ermöglicht. Eine Kühlvorrichtung gestattet zudem die Vermessung temperaturempfindlicher Substanzen.

Die Pulverdiffraktometrie dient dagegen vor allem der genauen Bestimmung von Gitterkonstanten und der halbquantitativen Analyse polykristalliner Substanzen und ermöglicht so die Charakterisierung von Substanzen, die in einkristalliner Form nicht zu erhalten sind.

Das Pulverdiffraktometer STADI P der Firma STOE&Cie benutzt eine erweiterte Debye-Scherrer-Geometrie mit fokussierendem Monochromator. Die fein zerriebene Probe wird in einer Kapillare oder auf einem Flächenträger in der Mitte des Aufnahmekreises platziert. Als Detektor werden ein linearer ortsempfindlicher Detektor oder eine Bildplatte verwendet.

Das Pulverdiffraktometer G645 der Firma Huber funktioniert nach dem Prinzip der Guinier-Kamera. Da hier der Weg der Strahlung deutlich kürzer ist, ist der Untergrund geringer, wodurch auch geringe Verunreinigungen besser zu erkennen sind. Das Gerät benutzt ausschließlich Flächenträger und erlaubt temperaturabhängige Messungen im Bereich von 300 K bis 20 K. Als Detektor dient ein Szintillationszählrohr.

3 Verwendete Chemikalien und Hilfsmittel

Chemikalien

Bariumhydroxid-Octahydrat	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Calciumchlorid-Hexahydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma-Aldrich
Erbiumnitrat-Pentahydrat	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	99,9%	Chempur
Ionenaustauscherharz	Lewatit S100		Bayer
Kaliumhydroxid	KOH	p.a.	Merck
Kaliumnitrit	KNO_2	p.a.	Merck
Lanthannitrat-Hexahydrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99+%	Chempur
Lithiumhydroxid-Hydrat	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,95%	Sigma-Aldrich
Magnesiumhydroxid	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	95%	Sigma-Aldrich
Praseodymnitrat-Hexahydrat	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99,9%	Chempur
Ruthenium(III)chlorid-Hydrat	$\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	99,9%	Johnson-Matthey
Salzsäure, 37%ig	HCl	reinst	Riedel-de-Haën
Silbernitrat	AgNO_3	reinst	Riedel-de-Haën
Strontiumchlorid-Hexahydrat	$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma-Aldrich

Geräte

Säureaufschlußbomben	4744, 4749	Parr Instrument Company, Moline / USA
Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe&Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	Guinier, G645	Huber, Rimsting / D
Einkristalldiffraktometer	IPDS I / IPDS II	Stoe&Cie, Darmstadt / D

Programme

SHELXS-97	Berechnung eines Strukturvorschlags aus IPDS- und Diffraktometerdaten unter Verwendung von Patterson-Synthese oder direkten Methoden
SHELXL-97	Strukturverfeinerung durch Differenzfourier-Synthese, least-squares-Berechnung, Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und Bindungswinkeln
PLATON	Symmetrieanalyse, Erstellung von Differenzfourierkarten
STOE X-Shape	Optimierung der Kristallgestalt
STOE X-Red	Numerische Absorptionskorrektur
STOE WinX-Pow	Steuerung von Pulverdiffraktometern, graphische Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen [24]
DIAMOND 1.1a	Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen [25]

1 Syntheseplanung

1.1 Syntheserouten

Die Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten komplexen Chloronitrosylruthenate erfolgte in allen Fällen durch Umsetzung in wässriger Lösung.

Als Orientierungspunkte für ihre Synthese diente dabei die Darstellung der bereits bekannten Alkaliverbindungen, die entweder - wie im Fall der Kaliumverbindung - durch eine direkte Synthese aus Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat und Kaliumnitrit [26] in salzsaurer Lösung erfolgten, oder aber - wie im Fall des Ammoniumsalzes - durch Umsetzung der Kaliumverbindung mit NH_4Cl [27]. Da eine Darstellung der angestrebten Verbindungen aufgrund der Unzugänglichkeit vieler Metallnitrite auf dem ersten Weg nicht möglich war und über den zweiten Weg zu stark verunreinigten Produkten führte, mußten neue Syntheserouten gesucht werden.

In Anlehnung an die von *Mercer, Campbell und Wallace* [28] beschriebene Darstellung eines schwerlöslichen Silberchloronitrosylruthenats wurde daher die Kaliumverbindung mit

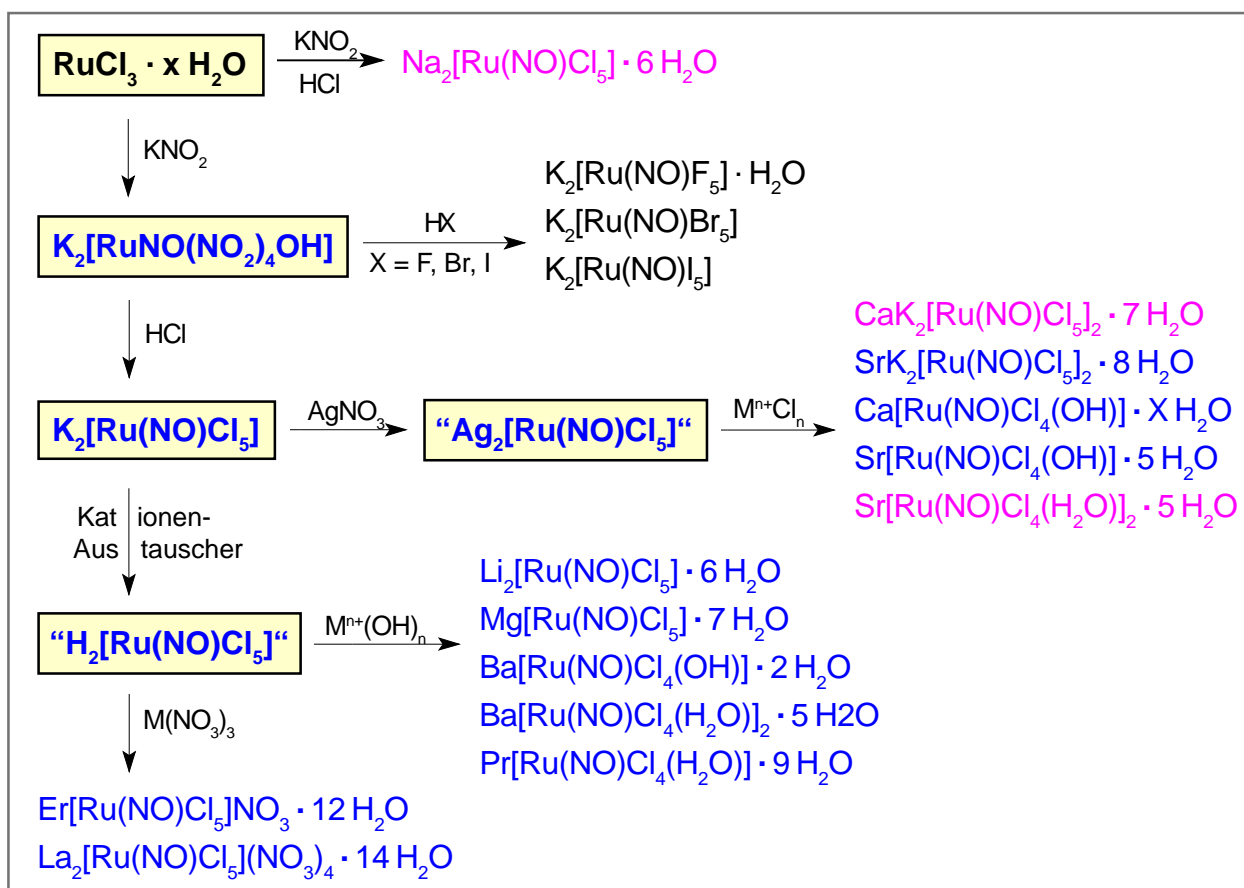


Abb. 1.2-1 : Schematische Darstellung einiger ausgewählter Syntheserouten und der demgemäß dargestellten Verbindungen. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind blau gekennzeichnet. Die rot markierten Verbindungen wurden von mir in früheren Arbeiten dargestellt [32].

AgNO_3 zum Silbersalz umgesetzt, das in einer nachfolgenden Umfällungsreaktion mit den jeweiligen Metallchloriden zu den angestrebten Verbindungen weiter reagierte.

Doch auch dieses Verfahren erwies sich nicht als optimale Lösung des Syntheseproblems. Zum einen stellte sich eine gründliche Reinigung des sehr feinpulvrig anfallenden Silberkomplex-Niederschlags als ausgesprochen schwierig heraus. So kam es bei Umsetzungen, in denen die Zielverbindungen eine große Löslichkeit besaßen, durch anhaftende Kaliumkationen bevorzugt zur Rekristallisation des Edukts und im Fall von $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zur Bildung einer gemischt-kationischen Verbindung. Zum anderen war in solchen Fällen, in denen die Zielverbindung nur eine geringe Löslichkeit besaß, die Abtrennung des Reaktionsprodukts vom Silberchlorid-Niederschlag nur durch wiederholte Extraktion möglich.

Auf der Suche nach einer weiteren Syntheseroute, welche Umsetzungen zu einem möglichst breit gefächerten Produktspektrum ermöglichten, wurde die ebenfalls von *Mercer, Campbell und Wallace* beschriebene, freie Pentachloronitrosylrutheniumsäure $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ durch Kationenaustausch an einem sauren Ionenaustauscherharz dargestellt. Da durch die Acidität der freien Säure neben Metallhydroxiden und -carbonaten auch viele Metalloxide zu den Zielverbindungen umgesetzt werden können, ist über diesen Reaktionsweg die gewünschte Anwendungsvielfalt gegeben. Jedoch muß bei diesem Verfahren darauf geachtet werden, daß die basische Komponente in einem geringen Unterschuß eingesetzt wird.

Wie *Sinitsyn und Zvyagintsev* [29] zeigten, weist das $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anion in wäßriger Lösung eine nicht vernachlässigbare Hydrolysetendenz auf, die in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung bis zur Bildung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ und sogar unter Deprotierung zu $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})_5]^{2-}$ führen kann.

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Synthese von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$

Die Darstellung der $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ erfolgte nach *Durig und McAllister* [26].

Hierzu wurden 5,00 g (20,54 mmol) Ruthenium(III)chlorid-Hydrat unter leichtem Erwärmen auf dem Sandbad in ca. 30 ml destilliertem Wasser gelöst. Nach Erhöhung der Lösungstemperatur auf ca. 80°C wurden 0,85 g (20 mmol) festes Kaliumnitrit in mehreren kleinen Portionen unter ständigem Rühren zugegeben, wobei die Lösung eine für das gebildete $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]^{2-}$ -Anion charakteristische, gelborange Farbe annahm. Nach vollständigem Lösen des Salzes erfolgte dann über einen Zeitraum von 15 Minuten tropfenweise der Zusatz von 20 ml 37%iger Salzsäure. Dabei färbte sich die Lösung aufgrund der Bildung des $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Ions augenblicklich tief dunkelrot. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Flüssigkeitsvolumen durch vorsichtiges Einkochen auf ca. 20 ml reduziert und die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fiel das Kaliumsalz als rotvioletter, fein-

kristalliner Niederschlag aus, der über eine Fritte abgesaugt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend im Exsikkator über Kaliumhydroxid unter leichtem Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anhand einer Pulverprobe wurde die erfolgreiche Umsetzung der Edukte zu $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ durch eine röntgenographische Untersuchung bestätigt (Abb. 1.2-1). Eine Umkristallisation des leicht mit KCl verunreinigten Rohprodukts erbrachte keinen nennenswerten Reinigungseffekt, sodaß in den weiteren Umsetzungen das Rohprodukt eingesetzt wurde.

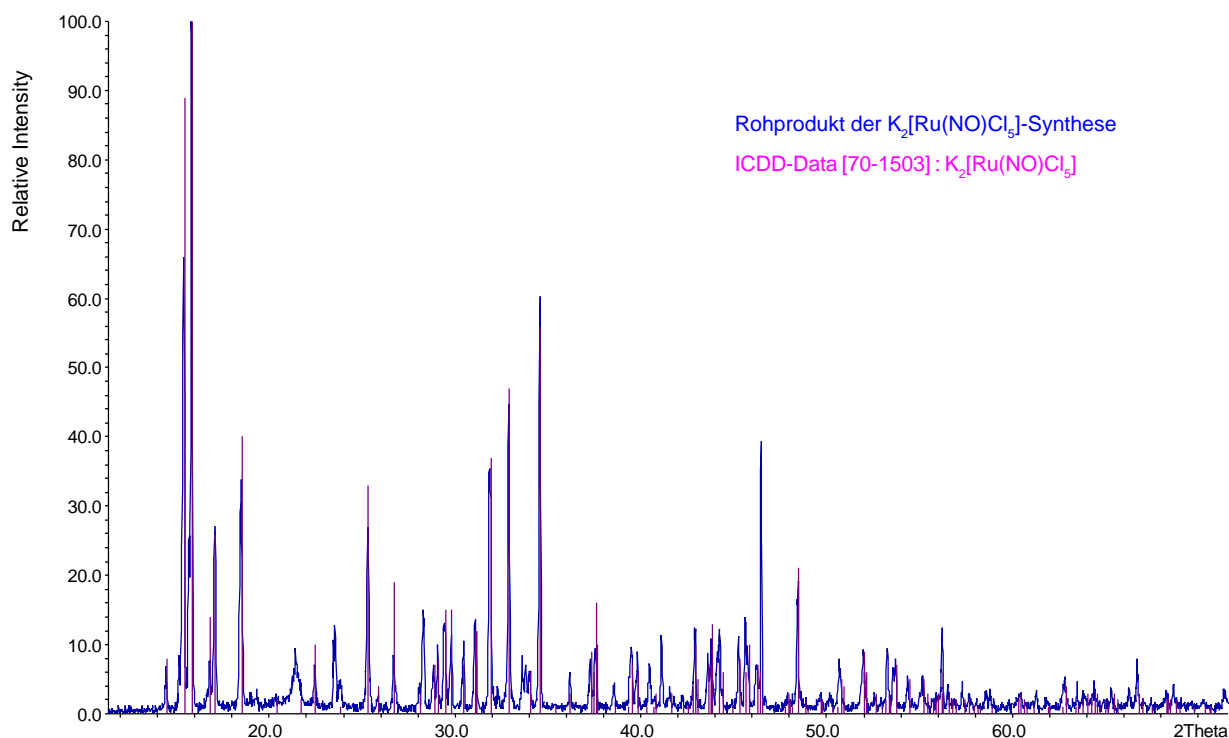


Abb. 1.2-1 : Pulverdiffraktogramm des $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ -Rohprodukts mit Literatur-Referenzdiffraktogramm.

Synthese von “ $Ag_2[Ru(NO)Cl_5]$ ” [28]

Aufgrund der bekannten hohen Empfindlichkeit von Silbersalzen gegenüber Lichteinwirkung wurden die Umsetzungen unter höchstmöglichem Lichtausschluß durchgeführt. Hierzu wurden die Reaktionsgefäße und die verwendeten Apparaturen mit Aluminiumfolie umwickelt und abgedeckt. Für einen einfachen Reaktionsansatz wurden 0,97 g (2,5 mmol) ungereinigtes $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise und unter ständigem Rühren zu einer Lösung von 0,85 g (5,00 mmol) Silbernitrat in 10 ml Wasser gegeben. Dabei fiel augenblicklich das schwerlösliche Silberkomplexsalz als weiß-grauer, amorpher Niederschlag aus, während sich die tiefrote Lösung des Kaliumkomplexes entfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde zur Vervollständigung der Umsetzung einige Minuten nachgerührt und der Niederschlag anschließend abzentrifugiert und durch mehrmaliges Aufschlämmen in ca. 50 ml Wasser gründlich ausgewaschen. Die jeweiligen Umsetzungen

zu den Zielverbindungen erfolgten umgehend, wobei das gereinigte Silberruthenat ohne vorherige Trocknung eingesetzt wurde.

Da eine Darstellung der Verbindung in kristalliner Form trotz mehrfacher Versuche nicht gelang, war eine Bestätigung der Zusammensetzung auf diesem Wege nicht möglich.

Synthese von $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ [28]

Die Umsetzung der Kaliumverbindung zu der freien Pentachloronitrosylrutheniumsäure erfolgte unter Verwendung einer Kationenaustauschersäule, die mit dem stark sauren Ionenaustauscherharz LEWATIT S100 der Firma Bayer beladen wurde.

Das feinkörnige trockene Harz wurde dabei durch 24-stündiges Aufquellen in destilliertem Wasser vorbereitet und anschließend blasenfrei ca. 40 cm hoch in eine Säule von 4 cm Durchmesser eingefüllt. Pro Umsetzung wurde die Säule mit einer Lösung von 0,97 g (2,5 mmol) $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ in 15 ml Wasser beladen und mit ca. 500 ml destilliertem Wasser eluiert. Der Flüssigkeitsdurchfluß wurde dabei auf ca. 30 Tropfen pro Minute eingestellt.

Aufgrund der intensiven Färbung der Ruthenatlösung war der Endpunkt des Probendurchflusses recht gut zu erkennen. Zur Sicherheit wurde jedoch ein nachfolgendes, augenscheinlich ungefärbtes Flüssigkeitsvolumen von ca. 50 ml dem Produkteluat hinzugefügt. Dieses wurde durch vorsichtiges Eindampfen auf dem 130°C warmen Sandbad auf ca. 20 ml eingengt und nach Abkühlung zur Vervollständigung des Kalium/Wasserstoff-Austauschs ein zweites mal auf die regenerierte Ionenaustauschersäule gegeben und somit auf die gleiche Weise einer zweiten Umsetzung unterzogen.

Die Regeneration des Säulenmaterials wurde nach erfolgter Umsetzung durch Reaktion mit ca. 2,5 Litern 3-molarer Salzsäure und nachfolgendem Spülen mit destilliertem Wasser bis zur pH-Konstanz erreicht. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde hierbei wiederum auf ca. 30 Tropfen pro Minute eingestellt.

Synthese von $\text{Pr}(\text{OH})_3$

Die Darstellung von $\text{Pr}(\text{OH})_3$ erfolgte auf hydrothermale Weg durch Umsetzung von 2 g Praseodymnitrat-Hydrat mit 10 g Kaliumhydroxid in ca. 50 ml Wasser. Die Edukte wurden in einem Säureaufschluß-Autoklaven mit Tefloneinsatz der Firma Parr Instrument Company 14 Stunden bei 220°C zur Reaktion gebracht und anschließend über 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das hierbei entstandene schwerlösliche und feinkristalline Reaktionsprodukt wurde über eine Fritte abgesaugt, durch Spülen mit ca. 200 ml destilliertem Wasser von anhaftenden Eduktresten gereinigt und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Anhand einer Pulverprobe wurde die erfolgreiche Umsetzung des Praseodymnitrat-Hydrates zu $\text{Pr}(\text{OH})_3$ durch eine röntgenographische Untersuchung bestätigt (Abb.1.2-2).

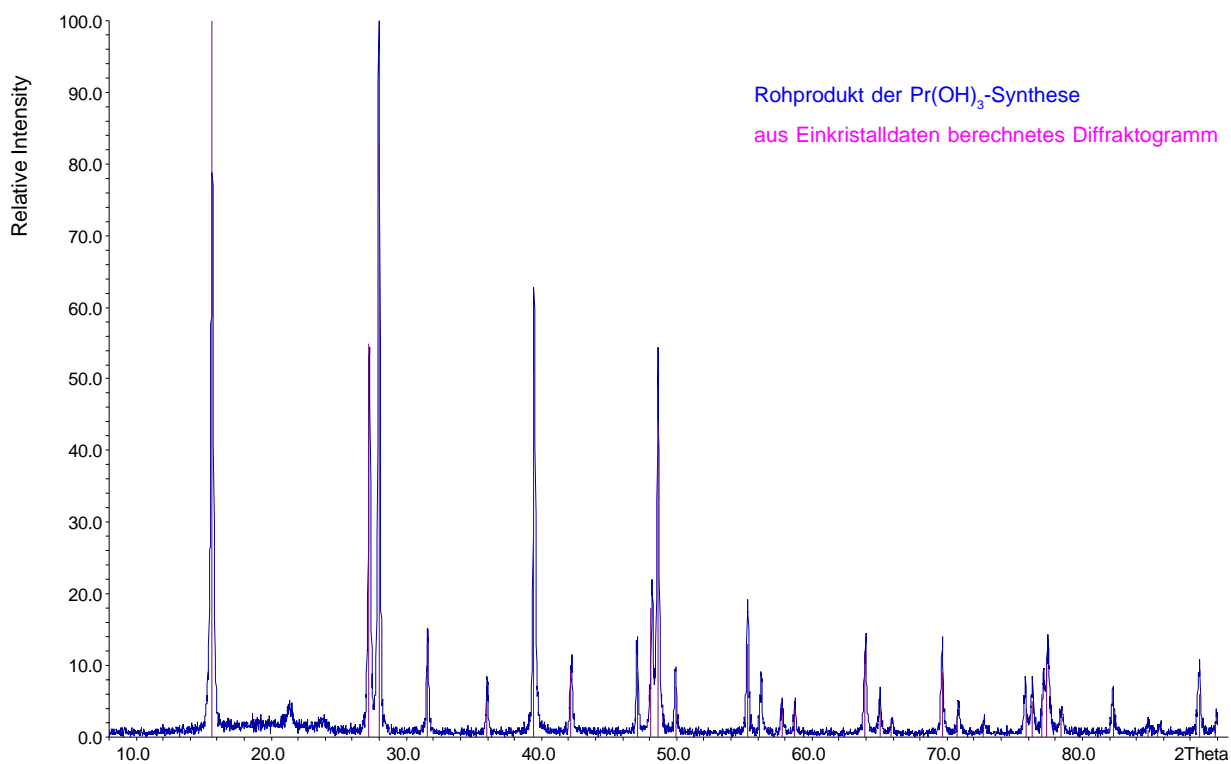


Abb. 1.2-2 : Pulverdiffraktogramm des Pr(OH)_3 -Rohprodukts und berechnetes Referenzdiffraktogramm.

2 $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Lithium-pentachloronitrosylruthenat(III)-hexahydrat

2.1 Darstellung

Zur Darstellung von $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde der auf 50 ml eingeeengten und mit Hilfe eines Sandbads auf ca. 80°C erwärmten wäßrigen Lösung von 7,5 mmol $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ unter ständigem Rühren und in kleinen Portionen 0,57 g (14 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugesetzt. Die Mischung wurde bis zur vollständigen Lösung des Hydroxids gerührt und bei 130°C Sandbadtemperatur auf ca. 10 ml eingeeengt.

Die tief dunkelrote Lösung wurde dann bei Zimmertemperatur einige Tage unter normaler Raumatmosphäre zur Kristallisation stehen gelassen. Dieses einfache Verfahren führte aufgrund der hohen Hygroskopie der Lösung jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. Daher wurde der Reaktionsansatz anschließend über Kaliumhydroxid als wasserentziehendem Mittel, jedoch ohne Vakuum, in einen Exsikkator gestellt. Nach ca. 24 Stunden zeigten sich erste, dunkelrote, stark hygroskopische Kristalle von isometrischer Gestalt.

Zur Präparation einer Pulverprobe wurde der Ansatz zusätzlich einem Vakuum ausgesetzt. Neben der vollständigen Eintrocknung der Probe trat hierbei jedoch eine deutlich sichtbare Veränderung ein, die auf eine Zersetzung der Substanz schließen ließ: die Kristalle wurden trüb, die Kanten unscharf und es bildete sich ein pulvriger Überzug.

Weitergehende röntgenographische, thermoanalytische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen waren daher nicht möglich.

2.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Zunächst wurde ein Teil des Kristallisationsansatzes mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überzogen. Als nächstes wurde dann ein geeigneter Kristallit ausgewählt und aus der wäßrigen Lösung in die Paraffinschicht und dann sofort in ein mit Argon inertisiertes Markröhrchen überführt. Zur Aufklärung der Kristallstruktur und damit der Zusammensetzung der entstandenen Verbindung wurde der Einkristall anschließend auf dem IPDS bei 293(2) K röntgenographisch vermessen. Aus dem erhaltenen Datensatz erfolgte dann die Bestimmung der Kristallstruktur.

Hierzu wurden mit Hilfe der direkten Methoden zuerst die Lagen der schweren Rutheniumatome ermittelt und in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die übrigen Atomlagen bestimmt. Die Temperaturfaktoren der Atome wurden anisotrop verfeinert und nach einer Kristallgestaltoptimierung eine numerische Absortionskorrektur durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle konnten allerdings auch nach erfolgter Ab-

sorptionskorrektur nicht in eindeutiger Weise ermittelt werden. Die im Rahmen der Strukturbestimmung erhaltenen kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 2-1 bis 2-3 wiedergegeben. Tabelle 2-4 enthält Abstände und Winkel in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Strukturbestimmung von $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ traten im ersten Schritt - der Ermittlung der Elementarzelle aus den Meßdaten - einige Unklarheiten auf. Zu Beginn wurde eine monokline Zelle mit einem Volumen von $2739 \cdot 10^6 \text{pm}^3$ bestimmt, deren reziprokes Gitter schwache Überstrukturreflexe aufwies. Sowohl die visuelle Begutachtung des ermittelten Strukturmodells, wie auch die Überprüfung mit Hilfe des Programms PLATON [30] deuteten dabei jedoch das Vorhandensein weiterer Translationssymmetrie an. Aus diesem Grund wurde in einem zweiten Strukturlösungsversuch eine halb so große, ebenfalls monokline Elementarzelle ausgewählt. Das sich hierbei ergebende Strukturmodell enthielt aber in der Koordinationssphäre des Lithiumkations ein Sauerstoffatom auf einer Splitlage. Darüber hinaus wies es einen erheblich höheren wR_2 -Wert wie auch deutlich größere Auslenkungsparameter für die verbrückenden Sauerstoffatome und vier der fünf Chloratome auf. Daraufhin wurde unter Berücksichtigung der vermeintlich zusätzlich gefundenen Translations-symmetrie eine Transformation der großen Zelle in eine kleinere durchgeführt. Die dabei ausgegebenen, nicht zuzuordnenden Reflexe (also die Überstrukturreflexe) zeigten signifikante Intensität. Daher scheint die Elementarzelle mit $V = 2739 \cdot 10^6 \text{pm}^3$ die kristallographischen Gegebenheiten in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ korrekt wiederzugeben.

Tab. 2-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: monoklin
Raumgruppe	: $\text{P2}_1/\text{a}$ (Nr.14)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: $a = 1230,1(2)$
	: $b = 1989,8(3)$ $\beta = 116,02(2)$
	: $c = 1245,0(2)$
Zahl der Formeleinheiten	: 4
Zellvolumen [10^6pm^3]	: 2738,6(7)
Röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,029
Molmasse [g/mol]	: 430,13
Kristallfarbe	: dunkelrot
μ [mm^{-1}]	: 2,127
F (000)	: 1584
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 100 Bilder in 2° -Schritten
Verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 293(2)
Meßbereich	: $5,48^\circ < 2\theta < 56,32^\circ$
Indexbereich	: $-16 < h < 16$
	: $-26 < k < 26$
	: $-16 < l < 16$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol.C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: Numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
Verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [34]
Strukturverfeinerung	: „Full-matrix“-least-squares mit F^2 -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 24828
davon symmetrieunabhängig	: 6412
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 3243
Parameter	: 289
Restelektronendichte	: 0,714 / -0,559
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,0491 ; 0,0355
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0467 ; 0,1264
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0844 ; 0,1389
Goodness-of-fit	: 1,083

Tab. 2-2 : Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [10^{-4} pm^2]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Li1	0,946(1)	0,3829(6)	0,113(2)	0,026(3)
Li2	0,064(2)	0,3684(6)	0,372(1)	0,032(3)
Li3	0,439(2)	0,3765(5)	0,613(2)	0,037(4)
Li4	0,559(1)	0,3729(6)	0,875(2)	0,032(4)
Ru1	0,49354(6)	0,37510(3)	0,24027(7)	0,0114(1)
Ru2	0,99386(6)	0,37588(3)	0,74054(7)	0,0113(1)
Cl1	0,3821(2)	0,28032(7)	0,2533(2)	0,0193(4)
Cl2	0,3428(1)	0,44634(7)	0,2485(2)	0,0178(3)
Cl3	0,6521(1)	0,30429(7)	0,2459(2)	0,0176(3)
Cl4	0,5915(2)	0,37698(7)	0,4526(2)	0,0186(4)
Cl5	0,6123(2)	0,46949(8)	0,2414(2)	0,0209(4)
Cl6	0,8433(1)	0,30262(7)	0,7443(2)	0,0185(3)
Cl7	0,0901(2)	0,37164(7)	0,9523(2)	0,0178(4)
Cl8	0,1527(1)	0,44797(7)	0,7505(2)	0,0182(3)
Cl9	0,8820(1)	0,46903(8)	0,7576(2)	0,0198(3)
Cl10	0,1140(2)	0,28266(8)	0,7384(2)	0,0207(4)
N1	0,4230(5)	0,3733(2)	0,0853(6)	0,016(1)
N2	0,9191(6)	0,3804(2)	0,5845(7)	0,018(1)
O1	0,3763(6)	0,3713(3)	0,9843(6)	0,044(2)
O2	0,8722(6)	0,3836(3)	0,4837(6)	0,038(1)
O3	0,8741(5)	0,4627(3)	0,0152(5)	0,026(1)
O4	0,8729(6)	0,3075(3)	0,0157(6)	0,035(2)
O5	0,6120(4)	0,1428(3)	0,2406(5)	0,021(1)
O6	0,8907(4)	0,3930(3)	0,2500(5)	0,023(1)
O7	0,1154(5)	0,2887(3)	0,4786(5)	0,028(1)
O8	0,1291(5)	0,4429(3)	0,4800(5)	0,034(1)
O9	0,6269(5)	0,5408(3)	0,4798(5)	0,026(1)
O10	0,3597(5)	0,3044(3)	0,5031(5)	0,030(1)
O11	0,3859(5)	0,6076(3)	0,2575(5)	0,023(1)
O12	0,3885(4)	0,3584(3)	0,7460(5)	0,022(1)
O13	0,6120(5)	0,2921(3)	0,9720(5)	0,031(1)
O14	0,6296(5)	0,4421(3)	0,9896(6)	0,033(1)

Alle Atome besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 4e.

Es gilt : $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$ [36]

Tab. 2-3 : Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [10^{-4} pm^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li1	0,013(5)	0,039(7)	0,026(8)	0,003(4)	0,008(6)	0,010(5)
Li2	0,046(9)	0,032(7)	0,016(8)	0,007(5)	0,011(7)	0,000(4)
Li3	0,053(9)	0,026(7)	0,023(9)	−0,004(5)	0,008(7)	0,003(4)
Li4	0,014(6)	0,051(9)	0,027(9)	−0,007(5)	0,005(6)	0,000(5)
Ru1	0,0114(2)	0,0117(2)	0,0129(3)	−0,0002(1)	0,0070(2)	−0,0007(1)
Ru2	0,0110(2)	0,0122(2)	0,0121(3)	0,0007(1)	0,0065(2)	0,0003(1)
Cl1	0,0215(8)	0,0173(7)	0,024(1)	−0,0064(6)	0,0138(7)	−0,0028(6)
Cl2	0,0164(7)	0,0181(7)	0,022(1)	0,0045(5)	0,0116(7)	0,0005(6)
Cl3	0,0162(7)	0,0170(7)	0,0220(9)	0,0027(5)	0,0104(7)	−0,0019(6)
Cl4	0,0202(8)	0,0198(8)	0,014(1)	−0,0010(5)	0,0062(8)	−0,0017(5)
Cl5	0,0249(8)	0,0173(7)	0,025(1)	−0,0068(6)	0,0148(8)	−0,0023(6)
Cl6	0,0174(7)	0,0180(7)	0,023(1)	−0,0044(6)	0,0110(7)	−0,0005(6)
Cl7	0,0191(8)	0,0197(8)	0,015(1)	0,0001(4)	0,0074(8)	0,0001(5)
Cl8	0,0164(7)	0,0185(7)	0,023(1)	−0,0034(6)	0,0114(7)	0,0008(6)
Cl9	0,0214(8)	0,0185(7)	0,022(1)	0,0077(6)	0,0114(7)	0,0026(6)
Cl10	0,0247(8)	0,0185(7)	0,025(1)	0,0071(6)	0,0159(8)	0,0006(6)
N1	0,008(2)	0,022(3)	0,016(4)	0,005(2)	0,004(3)	0,001(2)
N2	0,019(3)	0,019(3)	0,023(4)	0,001(2)	0,015(3)	0,000(2)
O1	0,032(3)	0,082(5)	0,015(4)	0,011(2)	0,007(3)	0,000(2)
O2	0,028(3)	0,068(4)	0,017(4)	−0,002(2)	0,008(3)	0,003(2)
O3	0,030(3)	0,023(2)	0,025(3)	−0,007(2)	0,013(2)	−0,003(2)
O4	0,045(3)	0,037(3)	0,033(3)	−0,013(2)	0,026(3)	−0,004(2)
O5	0,019(2)	0,024(2)	0,018(3)	0,000(2)	0,006(2)	−0,003(2)
O6	0,024(3)	0,026(2)	0,022(3)	0,002(2)	0,013(2)	0,001(2)
O7	0,036(3)	0,028(3)	0,022(3)	−0,005(2)	0,014(2)	−0,004(2)
O8	0,034(3)	0,045(4)	0,025(3)	0,000(2)	0,016(3)	−0,003(2)
O9	0,029(3)	0,026(2)	0,022(3)	0,000(2)	0,012(2)	−0,006(2)
O10	0,026(2)	0,043(3)	0,022(3)	−0,005(2)	0,010(2)	−0,006(2)
O11	0,026(3)	0,025(2)	0,023(3)	−0,003(2)	0,014(2)	0,002(2)
O12	0,019(2)	0,025(2)	0,022(3)	0,000(2)	0,008(2)	0,002(2)
O13	0,042(3)	0,025(3)	0,026(3)	−0,009(2)	0,014(3)	−0,005(2)
O14	0,036(3)	0,034(3)	0,033(3)	−0,011(2)	0,018(3)	−0,007(2)

Tab. 2-4 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

Li1-O3	196(1)	O3-Li1-O4	106,8(8)	N2-Ru2-Cl6	91,1(2)
Li1-O4	189(2)	O3-Li1-O5	135,9(7)	N2-Ru2-Cl7	178,2(2)
Li1-O5	203(2)	O3-Li1-O6	101,8(6)	N2-Ru2-Cl8	92,7(2)
Li1-O6	211(2)	O4-Li1-O5	109,6(7)	N2-Ru2-Cl9	91,0(2)
Li2-O5	198(2)	O4-Li1-O6	111,1(6)	N2-Ru2-Cl10	93,1(2)
Li2-O6	207(2)	O5-Li1-O6	87,6(7)		
Li2-O7	198(2)			O1-N1-Ru1	179,1(5)
Li2-O8	192(2)	O5-Li2-O6	90,1(7)	O2-N2-Ru2	179,1(6)
		O5-Li2-O7	109,9(7)		
Li3-O9	197(2)	O5-Li2-O8	118,9(8)	Cl1-Ru1-Cl2	89,20(5)
Li3-O10	193(2)	O6-Li2-O7	127,1(8)	Cl1-Ru1-Cl3	91,02(6)
Li3-O11	207(2)	O6-Li2-O8	108,0(7)	Cl1-Ru1-Cl4	87,88(6)
Li3-O12	204(2)	O7-Li2-O8	103,8(8)	Cl1-Ru1-Cl5	176,18(9)
Li4-O11	207(2)			Cl2-Ru1-Cl3	176,24(9)
Li4-O12	203(2)	O9-Li3-O10	104,8(9)	Cl2-Ru1-Cl4	88,11(7)
Li4-O13	195(2)	O9-Li3-O11	110,4(6)	Cl2-Ru1-Cl5	91,03(6)
Li4-O14	190(2)	O9-Li3-O12	115,3(8)	Cl3-Ru1-Cl4	88,15(6)
		O10-Li3-O11	134,3(8)	Cl3-Ru1-Cl5	88,50(5)
Li1...Li2	292(2)	O10-Li3-O12	101,8(7)	Cl4-Ru1-Cl5	88,31(6)
Li3...Li4	293(2)	O11-Li3-O12	88,7(7)	Cl6-Ru2-Cl7	88,8(7)
				Cl6-Ru2-Cl8	176,23(8)
Ru1-Cl1	237,8(2)	O11-Li4-O12	89,1(7)	Cl6-Ru2-Cl9	89,43(5)
Ru1-Cl2	237,2(2)	O11-Li4-O13	120,8(7)	Cl6-Ru2-Cl10	90,87(6)
Ru1-Cl3	238,2(2)	O11-Li4-O14	105,1(6)	Cl7-Ru2-Cl8	88,02(6)
Ru1-Cl4	237,6(2)	O12-Li4-O13	108,9(6)	Cl7-Ru2-Cl9	87,40(6)
Ru1-Cl5	237,6(2)	O12-Li4-O14	132,2(8)	Cl7-Ru2-Cl10	88,57(6)
Ru1-N1	173,4(7)	O13-Li4-O14	102,3(9)	Cl8-Ru2-Cl9	91,12(6)
				Cl8-Ru2-Cl10	88,32(5)
Ru2-Cl6	237,3(2)	Li1-O5-Li2	93,6(6)	Cl9-Ru2-Cl10	175,95(9)
Ru2-Cl7	237,1(2)	Li1-O6-Li2	88,7(6)		
Ru2-Cl8	238,3(2)	Li3-O11-Li4	90,0(6)	O1...O12	304,7
Ru2-Cl9	237,3(2)	Li3-O12-Li4	92,2(7)	O2...O6	302,2
Ru2-Cl10	237,9(2)			O3...O14	291,0
Ru2-N2	175,0(8)	N1-Ru1-Cl1	92,1(2)	O4...O13	302,7
		N1-Ru1-Cl2	92,4(2)	O7...O10	290,2
N1-O1	113,1(9)	N1-Ru1-Cl3	91,4(2)	O8...O9	283,6
N2-O2	113,0(9)	N1-Ru1-Cl4	179,5(2)	O11...O14	315,6
		N1-Ru1-Cl5	91,7(2)		

O3...CL9	325,3	O7...CL1	330,5	O11...CL2	324,6
O3...CL7	332,7	O7...CL4	331,3	O11...CL6	333,0
O4...CL6	323,8	O8...CL8	325,2	O12...CL6	325,1
O5...CL3	324,7	O9...CL5	322,3	O13...CL3	323,2
O5...CL2	331,2	O9...CL2	324,6	O13...CL7	326,9
O6...CL8	320,8	O9...CL4	328,6	O13...CL10	327,7
O7...CL10	324,4	O10...CL1	327,6	O14...CL5	327,9

2.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Gitterkonstanten $a = 1230,1(2) \text{ pm}$, $b = 1989,8(3) \text{ pm}$, $c = 1245,0(2) \text{ pm}$ und $\beta = 116,02(2)^\circ$. Die Elementarzelle hat ein Volumen von $2738,6(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ und enthält vier Formeleinheiten. Alle Atome besetzen die gleiche Wyckoff-Lage (4e). Kristallographisch sind in der Elementarzelle zwei Ruthenium- und vier Lithiumlagen unterscheidbar.

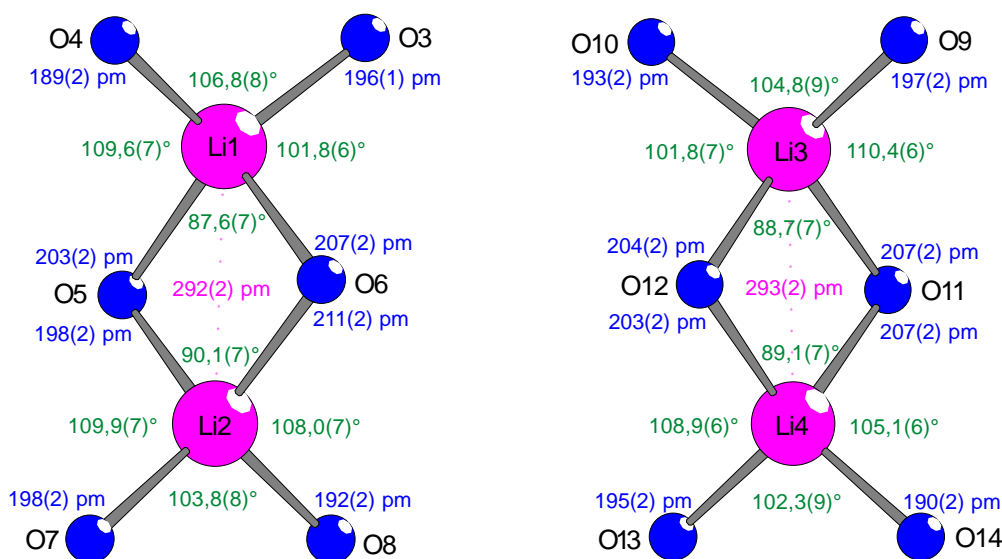


Abb. 2-1 : $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ -Doppeltetraeder in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Alle Lithiumkationen werden in tetraedrischer Anordnung von je vier unterschiedlichen Wassermolekülen umgeben, welche eine Hydrathülle um die Kationen bilden. Darüber hinaus sind je zwei $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Tetraeder (Li1 und Li2 sowie Li3 und Li4) über zwei gemeinsame Sauerstoffatome kantenverknüpft, wie in Abbildung 2-1 dargestellt ist. Die Lithiumatome nähern sich dabei bis auf 292(2) bzw. 293(2) pm an.

Die Rutheniumatome werden hingegen durch jeweils fünf verschiedene Chloratome und eine NO-Gruppe in nahezu identischer Weise koordiniert. Die sechs Liganden ordnen sich dabei in oktaedrischer Gestalt um das Zentralatom an. Zudem weisen die Nitrosylliganden mit Ru-

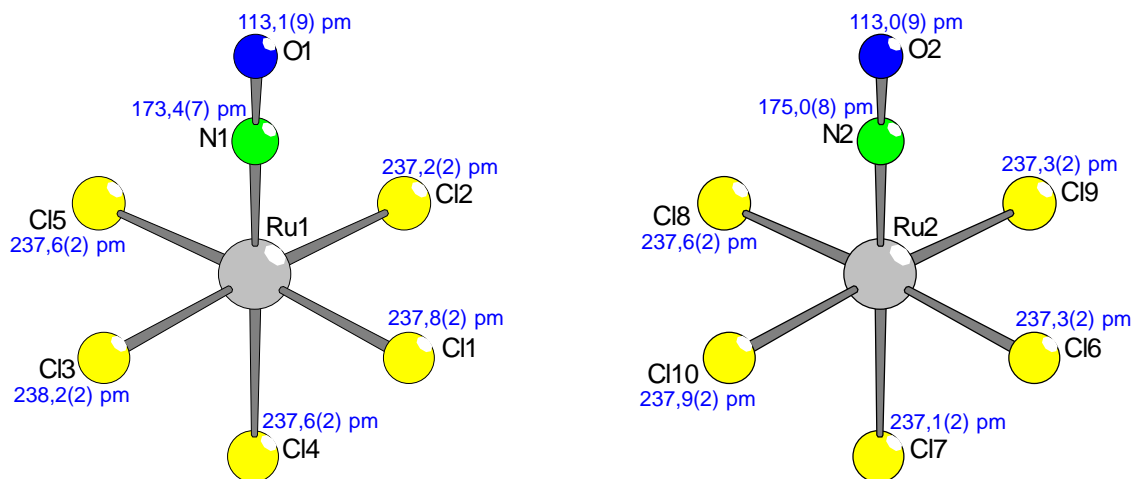


Abb. 2-2 : Oktaedrische $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anionen in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

N-O Winkeln von $179,1(5)^\circ$ am Rutheniumatom Ru1 und $179,1(6)^\circ$ am Rutheniumatom Ru2 eine nahezu lineare Geometrie auf (Abb.2-2). Die Verbindung kann somit auch als komplexes Salz gemäß $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ formuliert werden. Die Abweichungen von der idealen Oktaedergestalt sind mit Cl-Ru-X-Winkeln (X = Cl,N) von $87,88(6)^\circ$ bis $93,1(2)^\circ$ und Ruthenium-Chlor-Abständen von $237,1(2)$ bis $238,3(2)$ pm, sowie Ruthenium-Stickstoff-Abständen von $173,4(7)$ und $175,0(8)$ pm im $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anion verhältnismäßig gering. Mit O-Li-O Winkeln von $87,6(7)^\circ$ bis $135,9(7)^\circ$ weisen die $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Doppeltetraeder eine deutliche Abweichung vom idealen Tetraederwinkel auf. Ursache für diese Verzerrung ist die Kantenverknüpfung der Polyeder, welche primär die Winkel zwischen den verknüpfenden Atomen und dem Zentralatom verkleinert. Im vorliegenden Fall sind dies die Winkel O5-Li1-O6 und O5-Li2-O6 sowie O11-Li3-O12 und O11-Li4-O12. Da innerhalb eines Polyeders die Änderung eines Winkels nicht ohne Folgen für die übrigen Winkel bleiben kann, müssen letztere

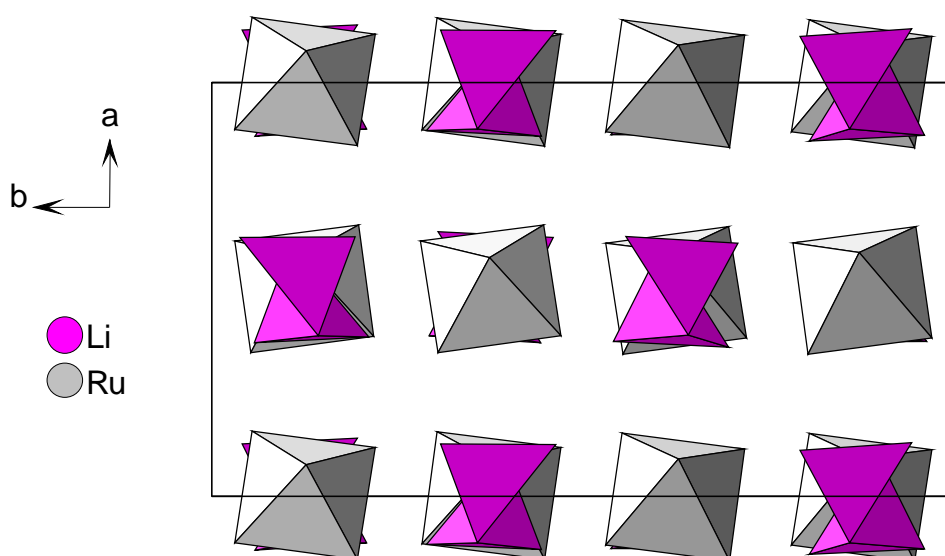


Abb. 2-3 : Stapelung der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder und der $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Doppeltetraeder

zwangsläufig eine Modifikation erfahren. Im $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Doppeltetraeder betrifft dies die Winkel O5-Li1-O3, O6-Li1-O4, O5-Li-O8 sowie O6-Li-O7 einerseits und O11-Li3-O10, O12-Li3-O9, O11-Li4-O13 sowie O12-Li4-O14 andererseits, die durch Dehnung am stärksten abgewandelt werden. Die Tetraederverknüpfung hat jedoch auch Auswirkungen auf die Bindungslängen in den Polyedern. So findet man für die verbrückenden Sauerstoffatome eine Dehnung der Lithium-Sauerstoff-Bindungen, die mit 211(2) bis 198(2) pm zum Teil deutlich länger sind als die Bindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen mit 189(2) bis 198(2) pm.

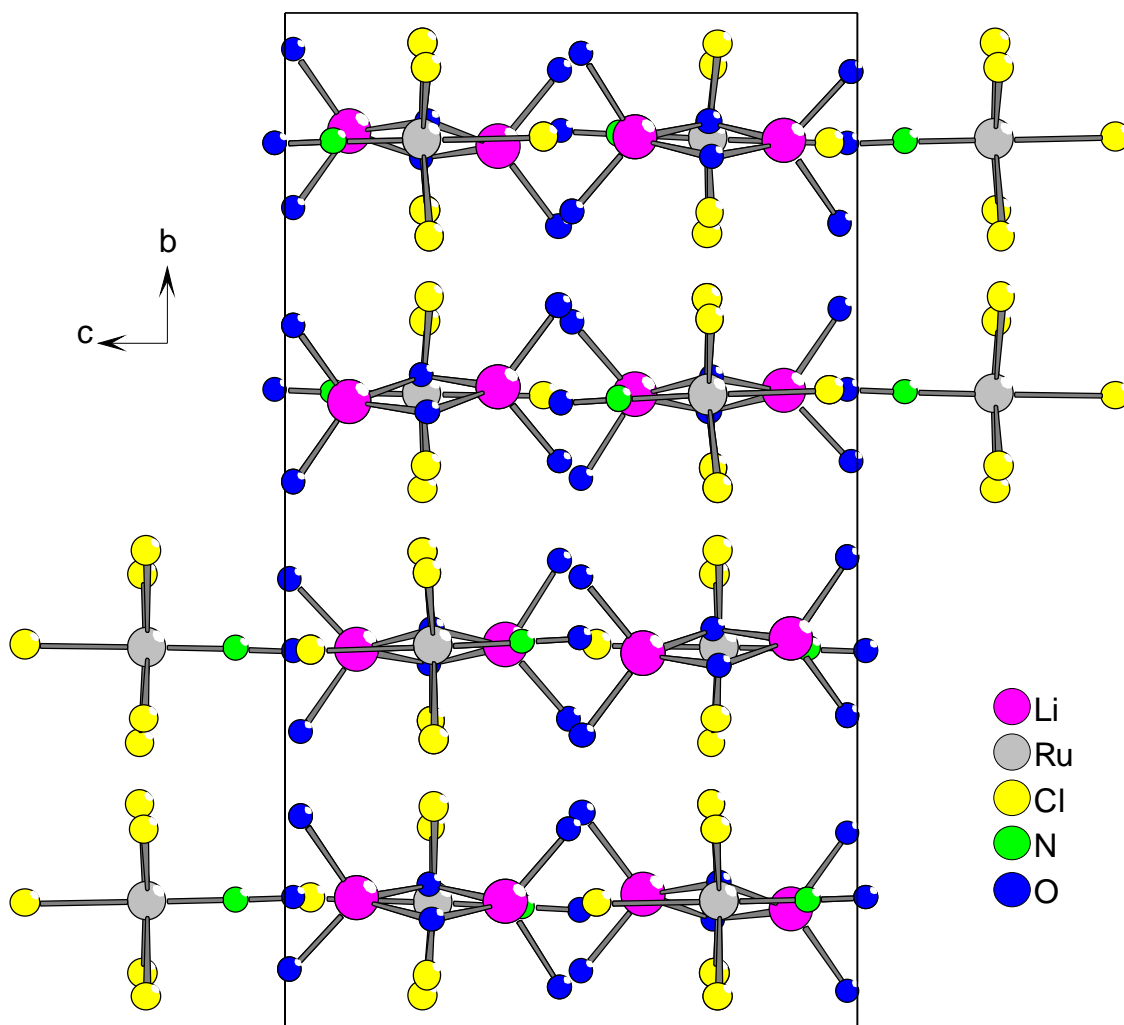


Abb. 2-4 : Projektion der Elementarzelle von $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf (100).

Die Anordnung der kationischen und anionischen Einheiten im Kristall entspricht der Natriumchloridstruktur (Abb.2-3). Die $\text{Li} \cdots \text{Li}$ -Achsen der $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Doppeltetraeder sind dabei in Richtung der c-Achse ausgerichtet, was aus Abbildung 2-4 ersichtlich wird. Zudem kann man für die Chlor- und Sauerstoffatome eine Anordnung gemäß dem Motiv einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung erkennen. Hierin ist die Stapelrichtung durch [10-1] gegeben. Die in der Packung enthaltenen Schichten aus Oktaeder- und Tetraederlücken sind jedoch nicht vollständig mit Ruthenium und Lithium besetzt. Abbildung 2-5 macht deutlich, daß

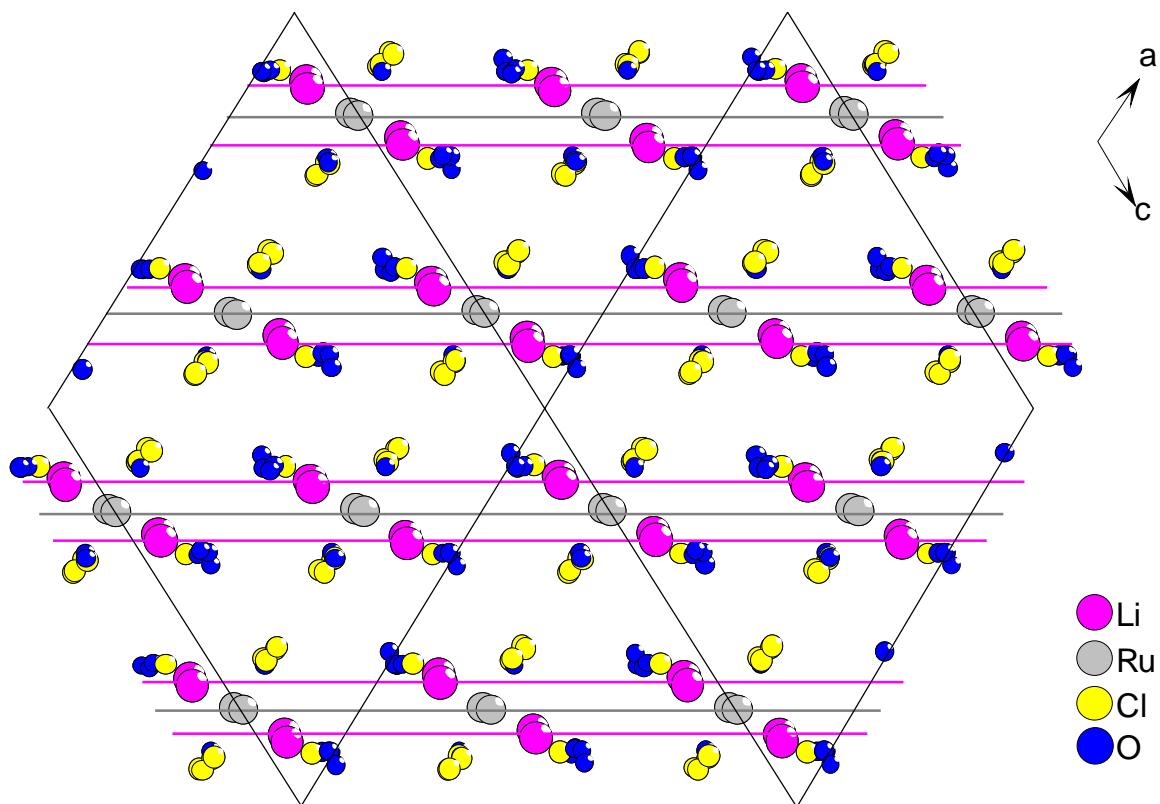


Abb. 2-5 : Schichtstruktur aus Packungsteilchen, Oktaeder- und Tetraederlücken in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

jeweils Schichtentripel aus Tetraederlücke/Oktaederlücke/Tetraederlücke in alternierender Abfolge teilweise besetzt und vollständig unbesetzt sind. Der Besetzungsgrad der teilbesetzten Schichten lässt sich in einfacher Weise aus der Zusammensetzung der Verbindung, das heißt aus dem Verhältnis von Packungsteilchen zu Lithium- und Rutheniumatomen bestimmen. Gemäß $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kommt man so zu einem Li-O/Cl Verhältnis von 1:6 und einem Ru-O/Cl Verhältnis von 1:12. Berücksichtigt man dann noch das in hexagonal-dichtesten Packungen vorgegebene Verhältnis von Oktaeder- zu Tetraederlücken, so ergibt

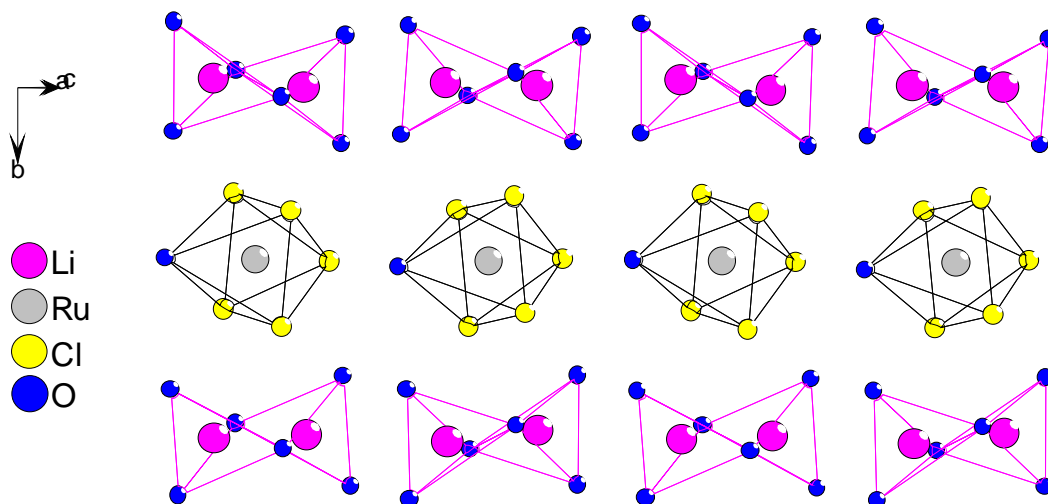


Abb. 2-6 : Teilbesetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

sich in jeder teilbesetzten TL/OL/TL-Schicht eine Besetzung beider Polyederlückenarten zu je 1/6. Abbildung 2-6 gibt eine graphische Darstellung dieses Sachverhalts.

Der Zusammenhalt der einzelnen Polyeder beruht im Kristallgitter auf der elektrostatischen Anziehung zwischen den anionischen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaedern und den kationischen $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Doppeltetraedern. Bedingt durch die Wasserliganden des Lithiums kann es darüber hinaus zur Ausbildung eines dreidimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerks kommen, welches einen zusätzlichen Beitrag zum Zusammenhalt der Polyeder leistet.

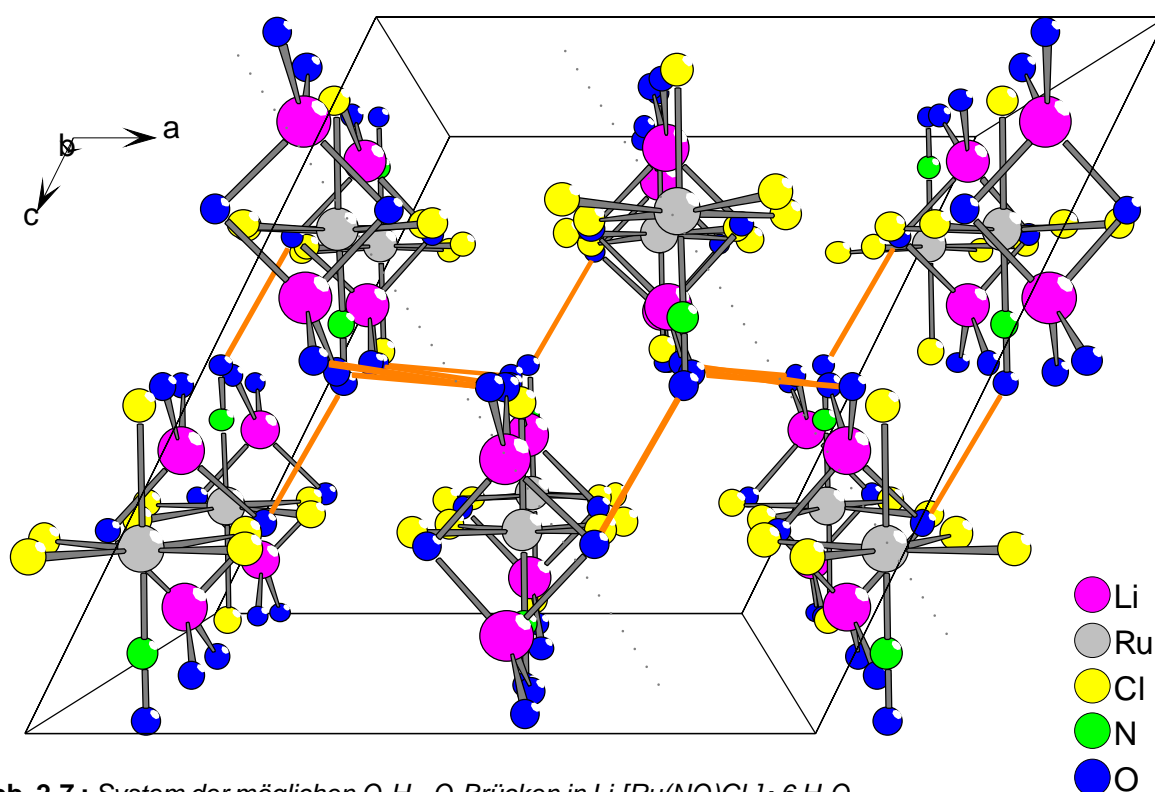


Abb. 2-7 : System der möglichen O-H...O-Brücken in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Da aus dem vorliegenden Datensatz die Lagen der einzelnen Wasserstoffatome in der Elementarzelle nicht eindeutig ermittelt werden können, müssen bei der Bestimmung der möglichen H-Brücken die Abstände zwischen den Donor- und Akzeptoratomen als Kriterium herangezogen werden. Als Grundlage der nachfolgenden Diskussion dienen hierbei die von Lutz [37] diskutierten Werte für den Donor-Akzeptor-Abstand von 255 bis 315 pm für O-H...O-Brücken und 309 bis 332 pm für O-H...Cl-Brücken. In $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kommen als Wasserstoffbrücken-Donatoren lediglich die H_2O -Liganden des Lithiums in Frage, als Akzeptoratome können jedoch neben diesen Wassermolekülen auch die Nitrosylgruppen und Chlorliganden des komplexen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anions fungieren. Damit sind in der vorliegenden Verbindung zwei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrücken möglich. In der Kristallstruktur findet man Sauerstoffatome mit Distanzen von 283,6 bis 302,7 pm zueinander, die bindenden O-H...O-Wechselwirkungen entsprechen können, sowie Paare von Sauerstoff- und Chloratomen mit Abständen im Bereich von 320,8 bis 331,3 pm, welcher wie-

derum für O-H...Cl-Bindungen charakteristisch sind. Alle diskutierten Donor-Akzeptorpaare sind in Tabelle 2-4 aufgeführt. Darüber hinaus existieren mit O11/O14 und O3/Cl7 sowie O11/Cl6 Sauerstoff/Sauerstoff- und Sauerstoff/Chlor-Paare, deren Entfernungen zueinander mit 315,6 pm bzw. 332,7 und 333,0 pm knapp außerhalb des regulären Bereichs liegen und zwischen denen bestenfalls äußerst schwache Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet sein können.

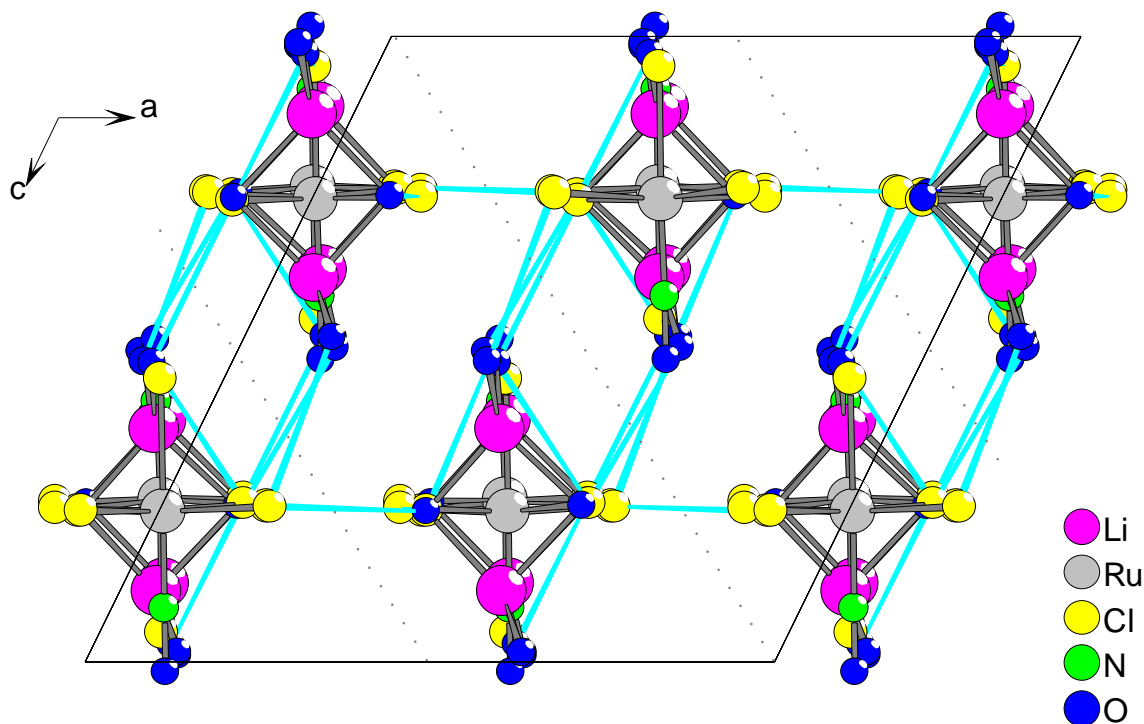


Abb. 2-8 : System der möglichen O-H...Cl Brücken in $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Das sich ergebende Wasserstoffbrückensystem ist in den Abbildungen 2-7 und 2-8 wiedergegeben und aus Gründen der besseren Übersicht in O-H...O- und O-H...Cl-Brücken aufgespalten. Nicht berücksichtigt sind hierin die oben erwähnten Donor-Akzeptorpaare mit fraglichem Bindungscharakter. Wie man in den Darstellungen deutlich erkennen kann, werden die meisten O-H...O-Brücken innerhalb der teilbesetzten Schichten ausgebildet (in Abbildung 2-7 durch graue, gestrichelte Linien gekennzeichnet), während die überwiegende Anzahl der O-H...Cl-Brücken die leeren Schichten überspannt (in Abbildung 2-8 durch graue, gestrichelte Linien dargestellt).

3 $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Strontiumkalium-bis[pentachloronitrosylruthenat(III)]-octahydrat

3.1 Darstellung

Zur Synthese von $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde eine Lösung von 2,04 g (2,5 mmol) Strontiumchlorid-Hexahydrat in 10 ml Wasser zu einer Aufschlämmung von 2,5 mmol $\text{Ag}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ (welches anhaftend oder durch Mischkristallisation noch K^+ -Ionen enthielt) in 50 ml Wasser gegeben, wobei sich die Lösung augenblicklich intensiv rot färbte. Der entstandene feinpulvrige, rosa Niederschlag wurde abzentrifugiert und mehrfach mit 200 ml Wasser ausgekocht, da die rosa Färbung des Präzipitats darauf hindeutet, daß in ihm ein Teil des nur mäßig löslichen Reaktionsprodukts enthalten war. Zentrifugat und Waschwasser wurden vereinigt und bei ca. 150°C Sandbadtemperatur auf ein Endvolumen von 10 ml eingengt. Die dunkelrote Lösung wurde anschließend bei Zimmertemperatur und unter normaler Raumatmosphäre zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Tagen waren erste, dunkelrote Kristalle zu erkennen, die eine flache plättchenartige, gestreckt sechseckige Form aufwiesen und schon bei leichtem Druck zerbrachen. Neben dem gemischt-kationischen Salz entstanden auch Kristalle der Zusammensetzung $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [38] und $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Letztere Verbindung wird in Kapitel 5 beschrieben.

3.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde dem wäßrigen Kristallisationsansatz ein geeigneter Kristallit entnommen und bei 293(2) K auf dem IPDS röntgenographisch vermessen. Die Strukturbestimmung erfolgte dann aus dem erhaltenen Intensitätsdatensatz. Hierzu wurden zuerst die Schweratomlagen mit Hilfe der direkten Methoden ermittelt und in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Lagen der restlichen Atome bestimmt. Nach einer anisotropen Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Atome sowie einer Kristallgestaltoptimierung erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur. Aus dem korrigierten Datensatz konnten anschließend die Protonenlagen der Kristallwassermoleküle berechnet und frei verfeinert werden. Hierbei wurde jedoch für das Proton H52 ein hoher isotroper Auslenkungsparameter erhalten.

Die kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome sind in den Tabellen 3-1 bis 3-3 wiedergegeben. Tabelle 3-4 enthält darüber hinaus die wichtigsten Abstände und Winkel in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: monoklin
Raumgruppe	: C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: a = 2784,4(4)
	: b = 691,58(7) $\beta = 102,63(2)$
	: c = 1366,4(2)
Zahl der Formeleinheiten	: 4
Zellvolumen [10^6pm^3]	: 2567,4(6)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,397
Molmasse [g/mol]	: 908,60
Kristallfarbe	: intensiv rot
μ [mm^{-1}]	: 4,632
F (000)	: 1776
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 100 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 293(2)
Meßbereich	: $6,00^\circ < 2\theta < 56,26^\circ$
Indexbereich	: $-36 < h < 36$
	: $-7 < k < 8$
	: $-18 < l < 18$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol.C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F^2 -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 19920
davon symmetrieunabhängig	: 2915
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 2245
Parameter	: 155
Restelektronendichte	: 0,672 / -0,762
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,0626 ; 0,0560
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0315 ; 0,0598
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0495 ; 0,0634
Goodness-of-fit	: 0,911

Tab. 3-2 : Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} bzw. U_{eq} [10^{-4} pm^2]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq} / U_{iso}
Sr	0	0,51212(8)	0,25	0,0154(1)
K	0,25077(3)	0,4052(1)	0,13875(7)	0,0229(2)
Ru	0,15832(1)	0,06092(5)	0,57181(2)	0,01237(9)
Cl1	0,24483(3)	0,0607(2)	0,59272(7)	0,0212(2)
Cl2	0,16610(3)	0,3192(2)	0,68947(7)	0,0194(2)
Cl3	0,15437(4)	0,7850(2)	0,46578(7)	0,0217(2)
Cl4	0,16853(3)	0,8508(2)	0,71135(7)	0,0201(2)
Cl5	0,07129(3)	0,0368(2)	0,56318(7)	0,0216(2)
N	0,1488(1)	0,2232(5)	0,4717(2)	0,0160(7)
O1	0,1417(1)	0,3340(5)	0,4081(2)	0,0257(7)
O2	0,0313(1)	0,1997(6)	0,3453(3)	0,0369(9)
O3	0,0701(1)	0,4232(8)	0,1625(3)	0,0345(9)
O4	0,0600(1)	0,8209(5)	0,2760(3)	0,0249(7)
O5	0,0305(2)	0,6095(8)	0,4382(3)	0,051(1)
H21	0,038(2)	0,085(11)	0,317(5)	0,05(2)
H22	0,038(2)	0,182(9)	0,405(5)	0,04(2)
H31	0,096(3)	0,484(11)	0,161(5)	0,06(2)
H32	0,079(2)	0,341(9)	0,166(4)	0,02(2)
H41	0,068(2)	0,855(9)	0,228(5)	0,04(2)
H42	0,086(3)	0,810(11)	0,305(6)	0,07(3)
H51	0,038(3)	0,543(13)	0,483(7)	0,08(3)
H52	0,053(4)	0,631(20)	0,45(1)	0,14(6)

Mit Ausnahme des Strontiums, das eine spezielle 4e-Lage einnimmt, besetzen alle Atome die allgemeine Wyckoff-Lage 8f. Es gilt : $U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$ [36]

Tab. 3-3 : Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [10^{-4} pm^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{12}
Sr	0,0127(2)	0,0156(3)	0,0182(3)	0,000	0,0041(2)	0,000
K	0,0196(4)	0,0241(6)	0,0242(5)	-0,0013(3)	0,0034(3)	-0,0013(3)
Ru	0,0119(1)	0,0128(2)	0,0122(2)	-0,0005(1)	0,0022(1)	-0,0005(1)
Cl1	0,0137(4)	0,0245(6)	0,0252(5)	-0,0007(4)	0,0038(4)	-0,0007(4)
Cl2	0,0208(5)	0,0163(6)	0,0209(5)	-0,0006(4)	0,0039(4)	-0,0006(4)

Tab. 3-3 : Fortsetzung

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{12}
Cl3	0,0240(5)	0,0199(6)	0,0200(5)	0,0012(4)	0,0018(4)	0,0012(4)
Cl4	0,0229(5)	0,0178(6)	0,0182(5)	−0,0034(4)	0,0016(4)	−0,0034(4)
Cl5	0,0140(4)	0,0288(7)	0,0221(5)	−0,0019(4)	0,0043(4)	−0,0019(4)
N	0,012(2)	0,019(2)	0,018(2)	0,001(1)	0,004(1)	0,001(1)
O1	0,033(2)	0,026(2)	0,018(2)	0,003(1)	0,005(1)	0,003(1)
O2	0,048(2)	0,033(3)	0,025(2)	0,012(2)	−0,002(2)	0,012(2)
O3	0,022(2)	0,023(3)	0,061(3)	0,003(2)	0,014(2)	0,003(2)
O4	0,021(2)	0,028(2)	0,027(2)	−0,003(1)	0,008(1)	−0,003(1)
O5	0,078(3)	0,052(3)	0,020(2)	−0,035(2)	0,006(2)	−0,035(2)

Tab. 3-4 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

Ru-Cl1	236,3(1)	O2...Cl5	315,0	2x	Cl1-Ru-Cl2	88,80(4)
Ru-Cl2	238,1(1)	O3...Cl2	316,6	2x	Cl1-Ru-Cl3	89,04(4)
Ru-Cl3	238,4(1)	O3...Cl4	328,8	2x	Cl1-Ru-Cl4	87,85(4)
Ru-Cl4	236,5(1)	O4...Cl5	315,1	2x	Cl1-Ru-Cl5	174,32(4)
Ru-Cl5	240,6(1)	O4...Cl3	327,3	2x	Cl2-Ru-Cl3	174,95(4)
Ru-N	174,4(4)	O5...Cl3	327,1	2x	Cl2-Ru-Cl4	86,53(4)
N-O1	114,3(4)				Cl2-Ru-Cl5	91,55(4)
		Cl5...H22	238,1	2x	Cl3-Ru-Cl4	88,82(4)
K-Cl1	328,0(2)	Cl2...H31	235,3	2x	Cl3-Ru-Cl5	90,15(4)
K-Cl1	336,8(2)	Cl4...H32	278,3	2x	Cl4-Ru-Cl5	86,51(4)
K-Cl1	365,2(2)	Cl5...H41	239,4	2x		
K-Cl1	374,5(2)	Cl3...H42	258,9	2x	Ru-Cl1-K	86,03(4)
K-Cl2	322,3(1)	Cl3...H52	297,4	2x	Ru-Cl1-K	91,49(3)
K-Cl2	330,1(1)				Ru-Cl1-K	91,78(4)
K-Cl3	337,0(2)	O2-H21	92(7)	2x	Ru-Cl1-K	97,59(4)
K-Cl3	342,7(2)	O2-H22	80(6)	2x	Ru-Cl2-K	94,22(4)
K-Cl4	317,5(1)	O3-H31	83(7)	2x	Ru-Cl2-K	105,15(4)
K-Cl4	321,8(1)	O3-H32	62(6)	2x	Ru-Cl3-K	87,88(3)
		O4-H41	78(6)	2x	Ru-Cl3-K	97,11(4)
Sr-O2	257,4(4)	O4-H42	74(7)	2x	Ru-Cl4-K	93,31(4)
Sr-O3	257,8(4)	O5-H51	76(9)	2x	Ru-Cl4-K	97,86(4)
Sr-O4	268,6(3)	O5-H52	69(10)	2x		
Sr-O5	261,4(4)					

Tab. 3-4 : Fortsetzung

N-Ru-Cl1	94,1(1)	Cl1-K-Cl3	59,45(3)	O2-Sr-O2	65,9(2)	
N-Ru-Cl2	91,3(1)	Cl1-K-Cl3	70,05(3)	O3-Sr-O3	152,4(2)	
N-Ru-Cl3	93,4(1)	Cl1-K-Cl3	71,80(3)	O4-Sr-O4	74,7(2)	
N-Ru-Cl4	177,1(1)	Cl1-K-Cl3	100,49(3)	O5-Sr-O5	150,1(2)	
N-Ru-Cl5	91,6(1)	Cl1-K-Cl3	105,28(3)	O2-Sr-O3	76,8(1)	2x
O1-N-Ru	177,5(3)	Cl1-K-Cl3	124,53(4)	O2-Sr-O3	80,1(2)	2x
		Cl1-K-Cl3	125,77(4)	O2-Sr-O4	117,9(1)	2x
K-Cl1-K	77,11(3)	Cl1-K-Cl4	56,91(3)	O2-Sr-O4	150,0(1)	2x
K-Cl1-K	81,71(4)	Cl1-K-Cl4	60,62(3)	O2-Sr-O5	73,6(2)	2x
K-Cl1-K	83,20(3)	Cl1-K-Cl4	65,35(3)	O2-Sr-O5	135,7(2)	2x
K-Cl1-K	117,60(3)	Cl1-K-Cl4	66,15(3)	O3-Sr-O4	74,9(1)	2x
K-Cl1-K	159,76(4)	Cl1-K-Cl4	105,67(4)	O3-Sr-O4	129,8(1)	2x
K-Cl1-K	164,57(4)	Cl1-K-Cl4	125,89(3)	O3-Sr-O5	73,8(2)	2x
K-Cl2-K	89,92(3)	Cl1-K-Cl4	129,76(4)	O3-Sr-O5	113,7(2)	2x
K-Cl3-K	79,55(3)	Cl1-K-Cl4	130,15(4)	O4-Sr-O5	66,8(1)	2x
K-Cl4-K	92,31(3)			O4-Sr-O5	89,1(2)	2x
		Cl2-K-Cl2	123,87(3)			
Cl1-K-Cl1	98,29(4)	Cl2-K-Cl3	72,10(3)	H21-O2-SR1	125,9	2x
Cl1-K-Cl1	104,20(4)	Cl2-K-Cl3	82,87(3)	H22-O2-SR1	128,4	2x
Cl1-K-Cl1	157,33(3)	Cl2-K-Cl3	129,17(4)	H31-O3-SR1	129,1	2x
Cl1-K-Cl1	159,76(4)	Cl2-K-Cl3	156,21(4)	H32-O3-SR1	120,5	2x
Cl1-K-Cl2	56,30(3)	Cl2-K-Cl4	60,25(3)	H41-O4-SR1	114,7	2x
Cl1-K-Cl2	56,76(3)	Cl2-K-Cl4	69,87(3)	H42-O4-SR1	119,5	2x
Cl1-K-Cl2	67,12(3)	Cl2-K-Cl4	87,59(4)	H51-O5-SR1	127,7	2x
Cl1-K-Cl2	70,90(3)	Cl2-K-Cl4	89,70(4)	H52-O5-SR1	114,2	2x
Cl1-K-Cl2	101,05(4)					
Cl1-K-Cl2	125,55(3)	Cl3-K-Cl3	100,45(3)	H21-O2-H22	106(6)	2x
Cl1-K-Cl2	127,86(4)	Cl3-K-Cl4	59,91(3)	H31-O3-H32	99(7)	2x
Cl1-K-Cl2	130,83(4)	Cl3-K-Cl4	83,96(3)	H41-O4-H42	93(6)	2x
Cl1-K-Cl3	59,20(3)	Cl3-K-Cl4	132,18(4)	H51-O5-H52	81(10)	2x
		Cl3-K-Cl4	170,39(4)			
		Cl4-K-Cl4	123,00(3)			

3.3 Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zeigt große Ähnlichkeit zu der homologen gemischt-kationischen Verbindung $\text{CaK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [32] und kann wie diese von der Struktur des Kaliumsalzes $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ abgeleitet werden. $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin C-zentriert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten $a = 2784,4(4) \text{ pm}$, $b = 691,58(7) \text{ pm}$, $c = 1366,4(2) \text{ pm}$ und $\beta = 102,63(2)^\circ$. Die

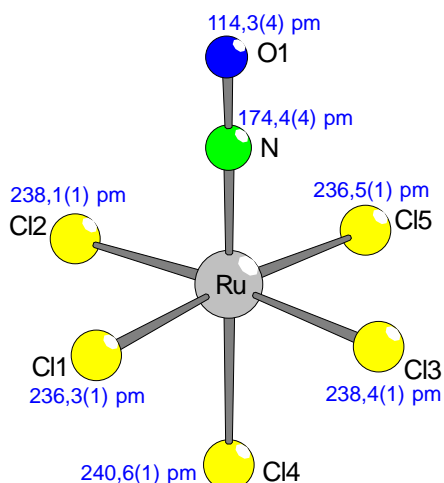


Abb. 3-1: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder

Elementarzelle beinhaltet wie die der beiden Vergleichsverbindungen je eine Kalium- und Rutheniumlage, und analog der Calciumkalium-Verbindung zusätzlich eine Erdalkalilage. Die Elementarzelle umfaßt vier Formeleinheiten bei einem Volumen von $2567,4(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Abgesehen vom Strontium-Kation, das mit 4e eine spezielle Position einnimmt, belegen die übrigen Atome die allgemeine Wyckoff-Lage 8f.

Das Rutheniumatom umgibt sich wie in den beiden anderen Verbindungen in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit fünf Chloratomen und einer Nitrosylgruppe in oktaedrischer Anordnung (Abb.3-1). Hierbei sind in den gemischt-kationischen Verbindungen fünf, in der reinen Alkaliverbindung nur vier Chloratome kristallographisch

unterscheidbar. Mit 236,3(1) bis 240,6(1) pm entsprechen die Ruthenium-Chlor-Abstände sowohl denen des Kaliumsalzes (236,9 bis 241,2 pm) als auch denen der Calciumkalium-Verbindung (237,3(1) bis 239,8(1) pm). Der Ruthenium-Stickstoff-Abstand weist dagegen mit 174,4(4) pm gegenüber dem Kaliumsalz mit 171,5 pm eine leichte Dehnung auf. Derselbe Effekt ist jedoch auch in der Calciumkalium-Verbindung mit 173,5(3) pm zu beobachten.

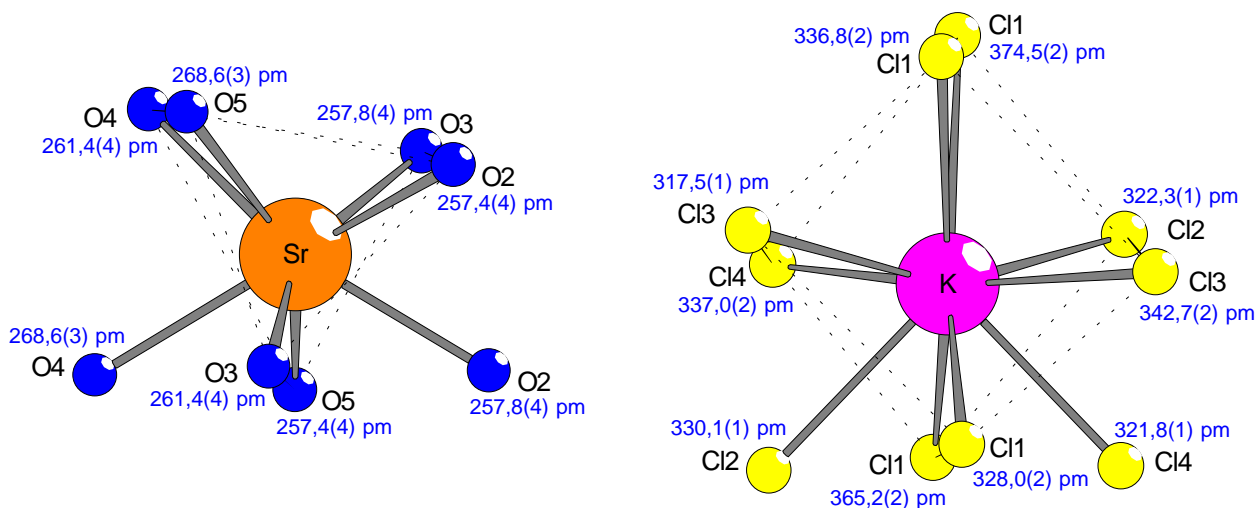


Abb. 3-2: Zweifach überkappte trigonale $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -

Prismen und zweifach überkappte quadratische $[\text{K}(\text{Cl}_{10})]^-$ -Prismen in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Sowohl die Koordination des Strontium- als auch des Kaliumkations basiert in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ auf dem Motiv eines mehrfach überkappten Prismas (Abb.3-2). Während in der vorliegenden Verbindung das Erdalkalkation von acht Wassermolekülen in Gestalt eines zweifach überkappten trigonalen $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_8]^{2+}$ -Prismas koordiniert ist, befindet sich das Kaliumkation, umgeben von zehn Chloratomen, im Zentrum eines zweifach überkappten $[\text{KCl}_{10}]^{9-}$ -Würfels. Hierbei können die beiden Koordinationssphären auf lediglich vier unterschiedliche Sauerstoff- und Chlorlagen zurückgeführt werden. In beiden Polyedern werden die Kappen von kristallographisch verschiedenartigen Atomen (O2/O4 und Cl2/Cl4) gebildet und in beiden Fällen durchstoßen die Bindungen zu diesen Atomen dabei die Zentren aneinandergrenzender Würfelflächen.

Stellt man die Koordinationspolyeder in den beiden gemischt-kationischen Verbindungen sowie in der Kaliumverbindung einander gegenüber, so finden sich für die $[\text{KCl}_{10}]^{9-}$ -Einheiten außerordentlich große Übereinstimmungen in Abstand und Anordnung der Liganden. Tabelle 3-5 gestattet dabei einen direkten Vergleich einander entsprechender Bindungslängen und -winkel. Analysiert man weiterhin die solvatisierten Erdalkaliionen, so fällt als erstes die unterschiedliche Anzahl der Hydratwassermoleküle in den gemischt-kationischen Verbindungen auf. Bedingt durch seinen kleineren Ionenradius wird das Calciumkation nur durch sie-

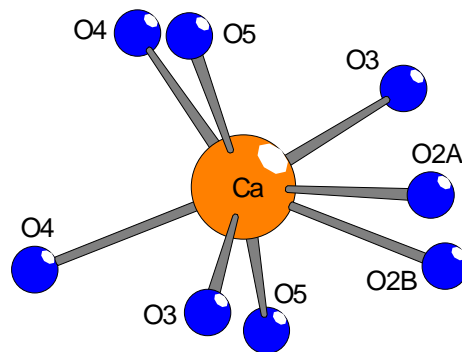


Abb. 3-3 : $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Polyeder in $\text{CaK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

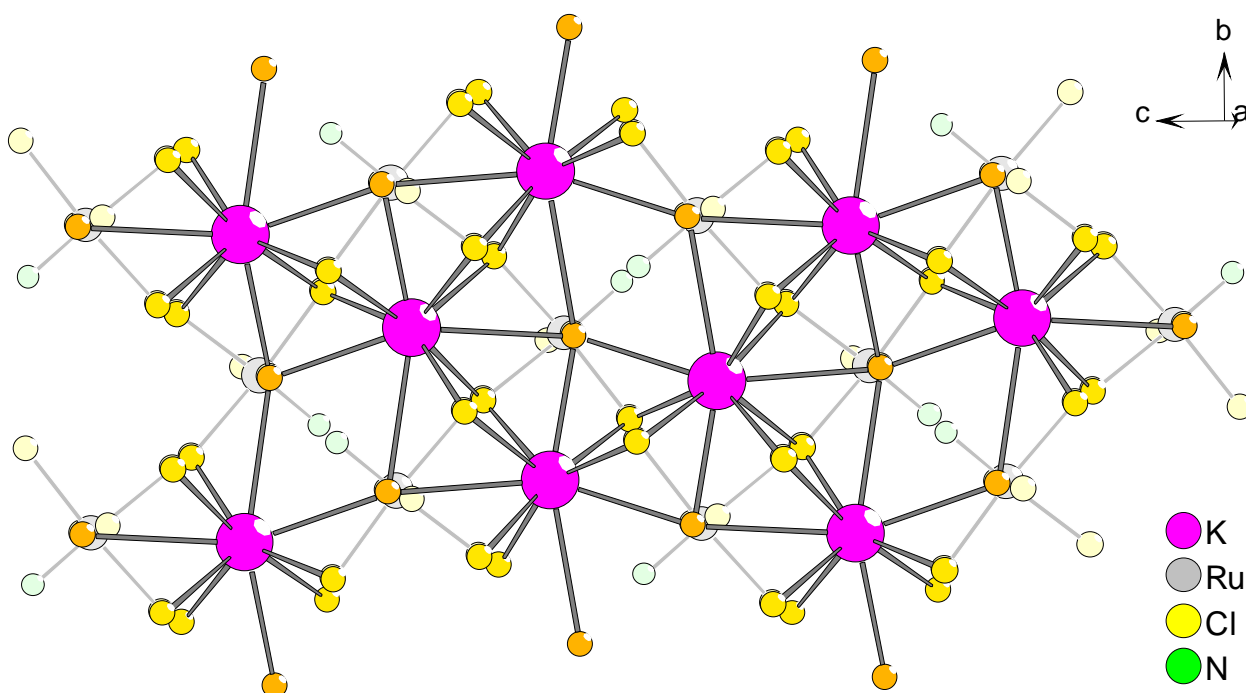


Abb. 3-4 : Verknüpfung der $[\text{KCl}_{10}]^{9-}$ -Ionen zu Schichten und Eingliederung der Ruthenat-Oktäeder in diese Schichten (schattiert dargestellt). Die Cl1-Atome sind hellorange dargestellt.

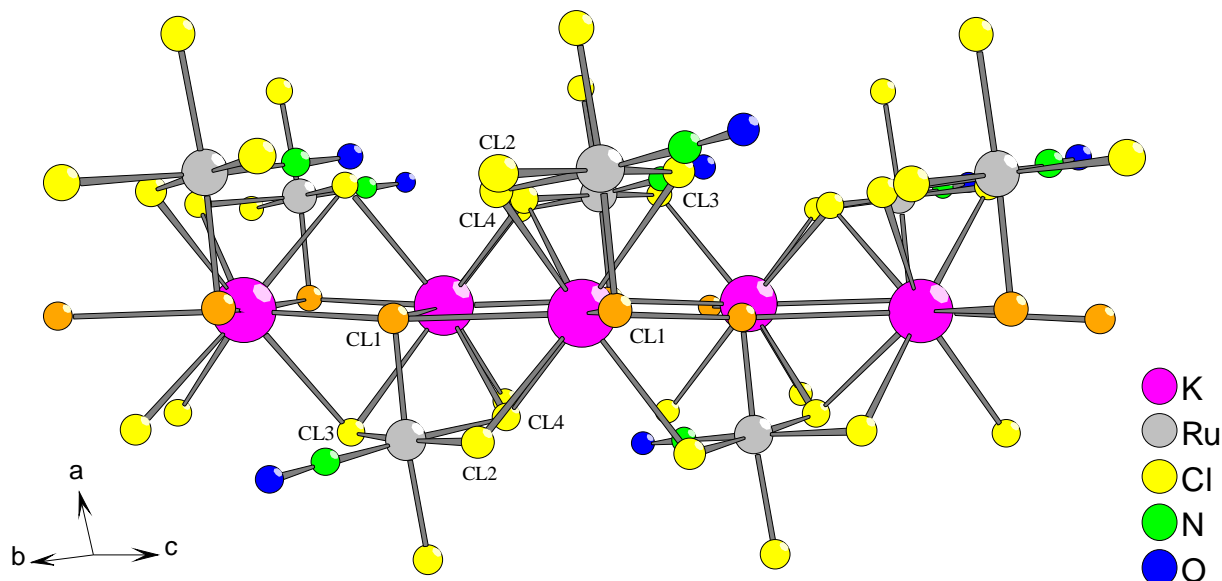


Abb. 3-5 : Verknüpfung von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaedern und $[\text{KCl}_3]^{9-}$ -Netzwerk zu $\{ \text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \}^{2-}$ -Schichten

ben Sauerstoffatome koordiniert, von denen eines (O2) fehlgeordnet ist. Die resultierende Verzerrung des $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ -Polyeders erschwert den direkten Vergleich der O-M-O-Winkel und ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Trotzdem sind auch hier über weite Bereiche deutliche geometrische Übereinstimmungen zu erkennen. So in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wie auch in $\text{CaK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ sind die $[\text{KCl}_{10}]^{9-}$ -Einheiten durch kristallographisch identische

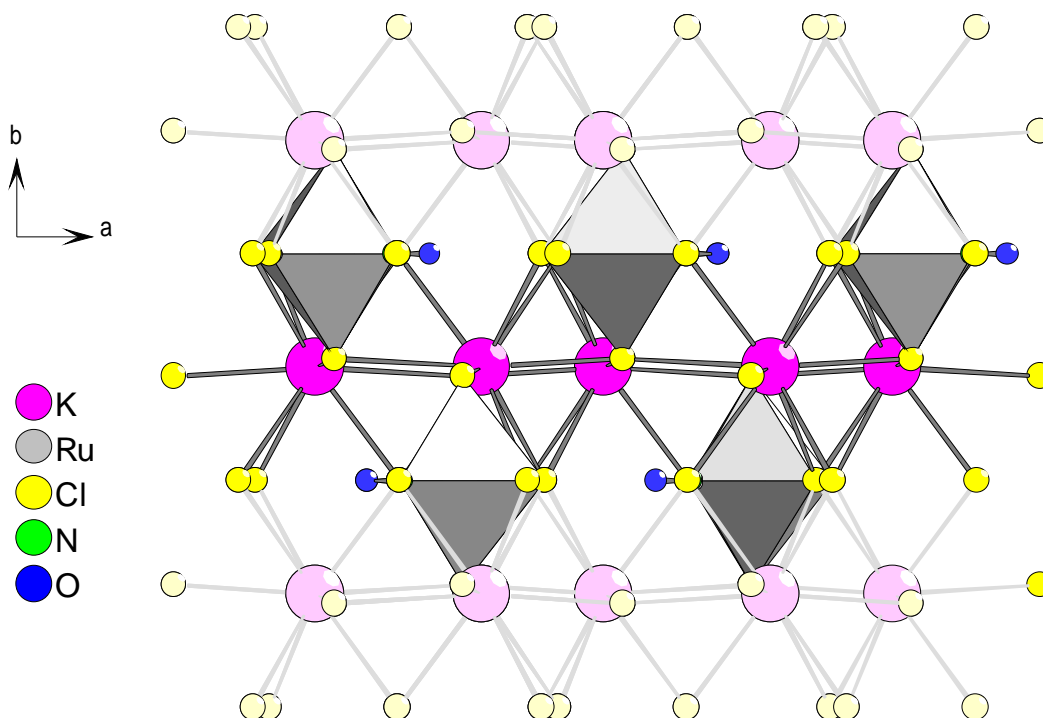


Abb. 3-6 : Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. (Die der $\{ \text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \}^{2-}$ -Schicht in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ entsprechende Schicht ist dunkel dargestellt, die Verknüpfung dieser Schichten in der dritten Dimension ist schattenhaft-hell dargestellt).

Chloratome (Cl1) zu einem planaren $[\text{KCl}_3]^{2-}$ -Netz in der (100)-Ebene verbunden. Hierbei ist jedes Kaliumion über zwei Chlorbrücken, die innerhalb der (100)-Ebene liegen, mit jeweils vier anderen Kaliumatomen verknüpft. Darüber hinaus erfolgt über die Chloratome Cl2 bis

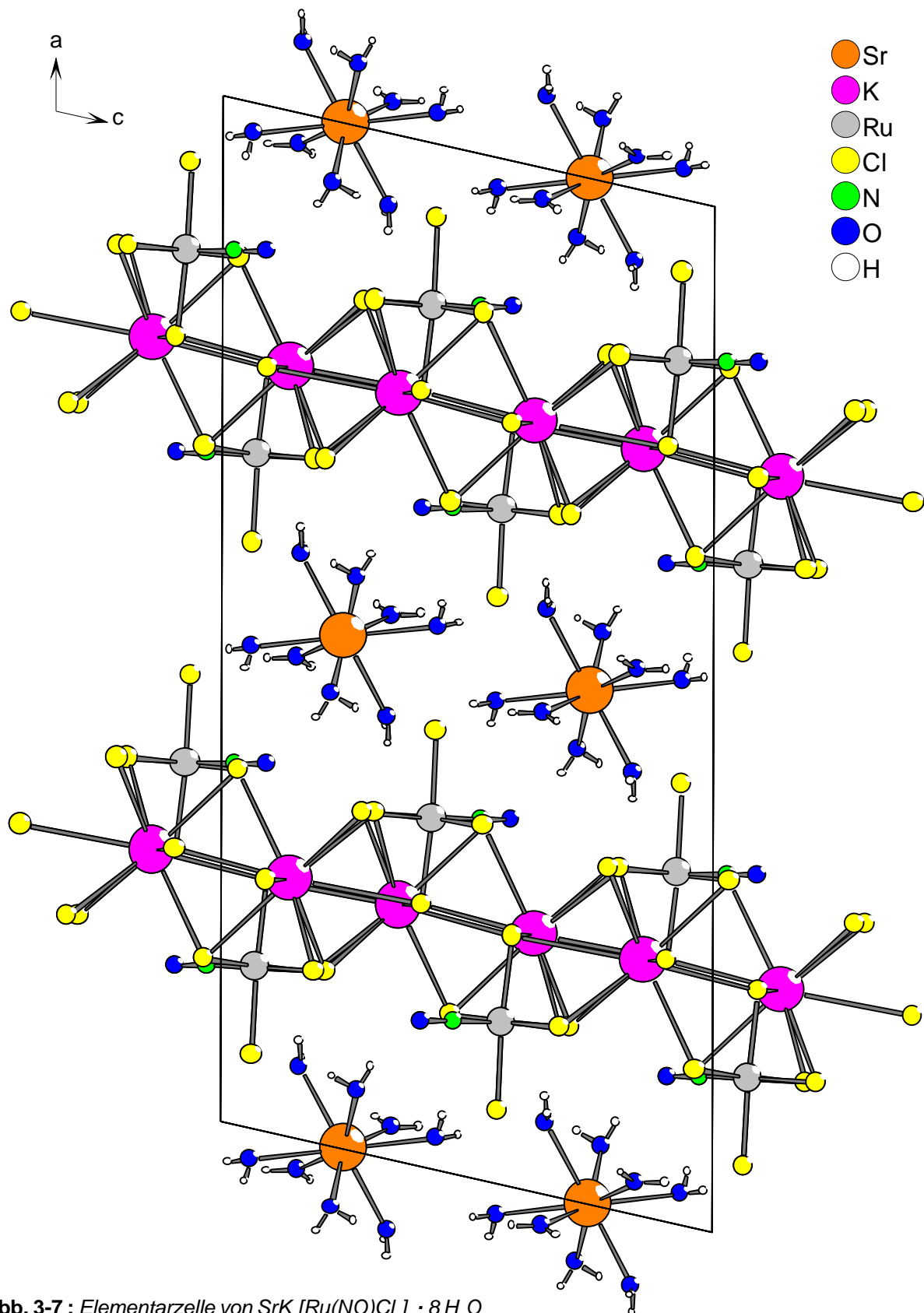


Abb. 3-7 : Elementarzelle von $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Cl4 zu beiden Seiten der durch Kaliumkationen und Cl1-Atome definierten Ebene eine zusätzliche Verknüpfung mit je drei dieser vier Kaliumatome. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder sind dann in einer weiteren Verknüpfung über die Chloratome Cl1 bis Cl4 mit dem $[\text{KCl}_3]^{2-}$ -Netzwerk zu Schichten verbunden, die der Zusammensetzung $\{\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2\}^{2-}$ entsprechen (Abb.3-5). Die Ruthenatpolyeder ordnen sich dabei zweidimensional abwechselnd über und unter den Chloratomen Cl1 der Schicht an (Abb.3-6). In der Gesamtstruktur befinden sich zwischen den $\{\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2\}^{2-}$ -Schichten Lagen isolierter $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -Ionen. Im Kristallgitter sind beide Schichten entlang [100] in streng alternierender Reihenfolge angeordnet (siehe Abb.3-7). Daher ist eine Interpretation der Verbindung gemäß $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2$ als komplexes Salz ebenfalls möglich.

Vergleicht man die $\{\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2\}^{2-}$ -Schicht in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit der in der Calciumkalium-Verbindung und der reinen Kaliumverbindung, so findet man im gemischt-kationischen Salz ein identisches Strukturelement. Im reinen Kaliumsalz sind dagegen die $[\text{KCl}_3]^{2-}$ -Netze über die Ruthenat-Oktaeder in Richtung [001] zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden. Ignoriert man diese Verknüpfung, so findet man auch hier analoge $\{\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2\}^{2-}$ -Schichten (siehe hierzu Abb.3-5 und 3-6). So gesehen stellen beide Erdalkalikalium-Verbindungen strukturelle Derivate des reinen Kaliumsalzes dar, in denen die Verknüpfung entlang [010] durch die Einlagerung solvatisierter Erdalkalikationen substituiert ist. Dies zeigt sich auch in der gegenseitigen Koordination von Kaliumkationen und Rutheniumatomen innerhalb einer $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ -Schicht. Die Koordination des Kaliums erfolgt in allen Verbindungen auf die gleiche Weise, wobei das Alkalimetall tetraedrisch von vier Rutheniumatomen umgeben ist, die zweimal über eine Fläche (Cl3, Cl1, Cl4 und

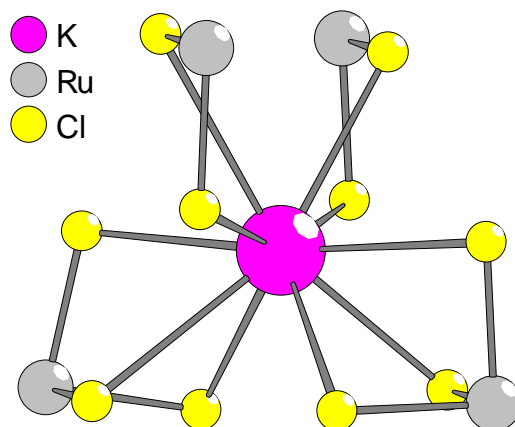


Abb.3-8: Ruthenium-Umgebung des Kaliums in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

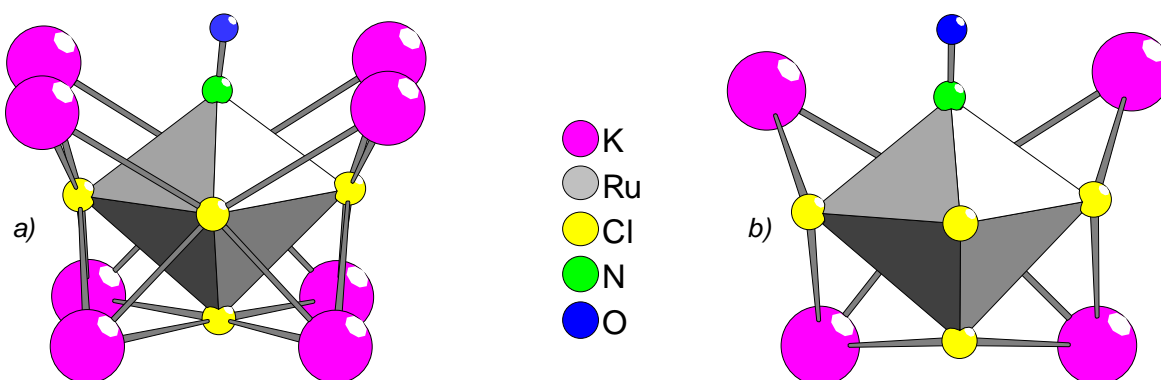


Abb. 3-9: Kubische Umgebung des Rutheniumatoms in $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ (a) durch acht Kaliumkationen und quadratische Umgebung durch vier Kaliumkationen in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (b)

Cl2, Cl1, Cl4) und zweimal über eine Kante (Cl1, Cl3 und Cl1, Cl2) mit dem Kaliumkation verbunden sind. Rutheniumatome und Kaliumkationen nähern sich dabei auf 410,2(1) bis 448,0(1) pm in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (siehe Abb.3-8), 413,9(3) bis 447,2(3) pm in $\text{CaK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 415,7(1) bis 441,6(1) pm in $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ an. Die Koordination der Rutheniumatome erfolgt dagegen in den gemischt-kationischen Verbindungen auf eine Weise, die aus der Koordination in $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ abgeleitet ist. So sind die Rutheniumpolyeder einseitig von vier Kaliumionen überkappt, die über vier angrenzende Oktaederflächen (Cl4/Cl3/Cl1, Cl4/Cl2/Cl1, Cl3/N/Cl1 und Cl3/N/Cl1) liegen. Hierbei sind die beiden Kaliumkationen in der Nähe der Nitrosylgruppe durch diese leicht aus den Flächenmitten ausgelenkt (Abb.3-9). Die Koordination des Rutheniums durch die Kaliumkationen erfolgt in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wie auch in $\text{CaK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ nur zweidimensional in Richtung [100]. Im Kaliumsalz, wo eine dreidimensionale Verknüpfung vorliegt, findet man eine achtfache, kubische Koordination des Rutheniums, bei der jede Oktaederfläche von einem Alkalimetallion überkappt ist.

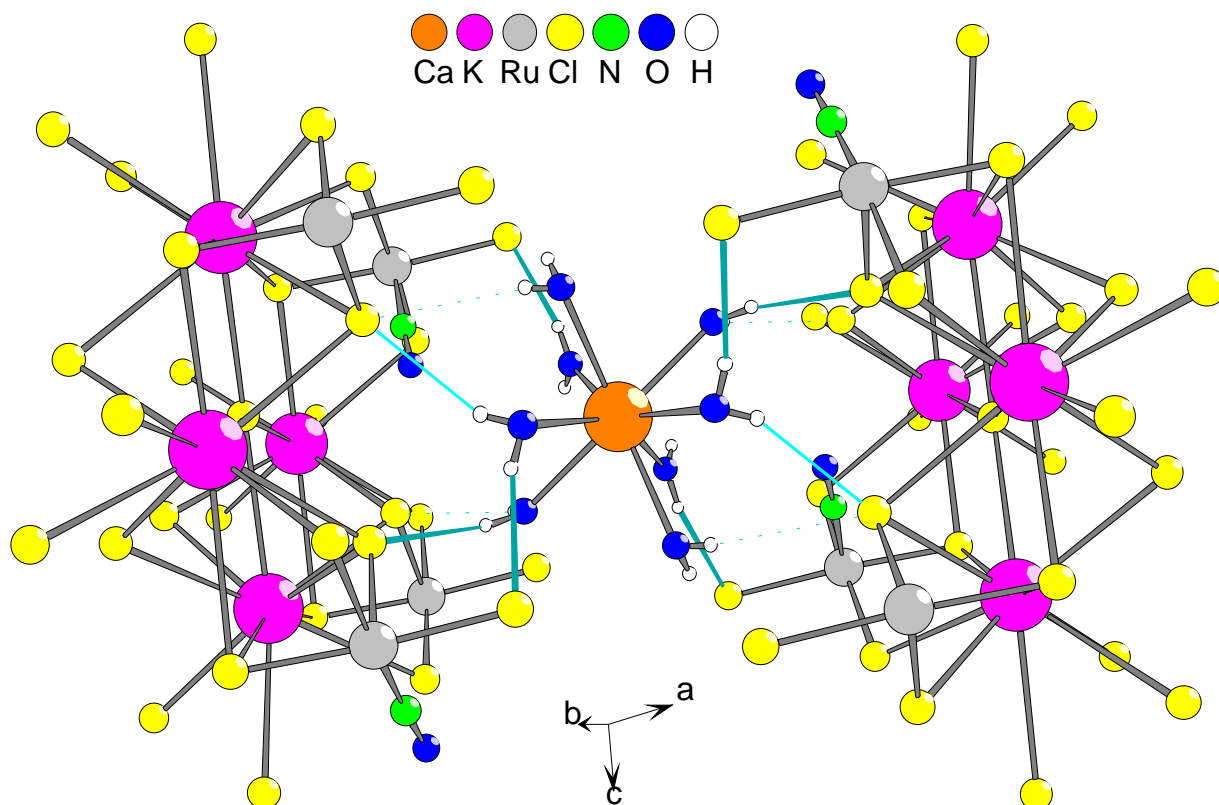


Abb. 3-10 : Wasserstoffbrückensystem in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Da der vorliegende Datensatz die Bestimmung der Wasserstoff-Atomlagen erlaubt, ist eine direkte Analyse der im Kristall ausgebildeten Wasserstoffbrücken möglich. Als Wasserstoffbrücken-Donatoren fungieren in diesem System die Hydratwassermoleküle der Strontiumkationen, als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren dienen die Chlorliganden der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder. Auch in dieser Hinsicht entsprechen sich beide gemischt-kationischen Verbindungen.

dungen. In $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ werden für die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen dabei allerdings Bindungslängen gefunden, die mit Werten von 62(6) bis 92(7) pm eher isolierten Wassermolekülen entsprechen und für eine O-H...Cl-Brücke fast alle zu kurz sind. Die gefundenen H-O-H-Winkel in den H_2O -Molekülen liegen mit 81(10)° bis 106(6)° mit einer Ausnahme (O5) dagegen im gängigen H-Brücken-Bereich. Auch die Untersuchung der Sauerstoff-Chlor-Abstände ergibt für sechs O/Cl-Paarungen Abstände, die mit 315,0 pm bis 328,8 pm im zulässigen Bereich für eine Wasserstoffbrückenbindung liegen. Die zugehörigen Wasserstoff-Chlor-Abstände sollten nach Lutz im Bereich von 213 bis 238 pm liegen. Tatsächlich gefunden werden jedoch Werte von 235,3 bis 297,4 pm, die nahezu ausschließlich über dem oberen Grenzwert liegen. Berücksichtigt man allerdings, daß die aus den Röntgendaten ermittelten Sauerstoff-Wasserstoff-Abstände in der Regel etwas zu kurz sind, und in der Realität somit größer ausfallen, so verschieben sich in Folge auch die Wasserstoff-Chlor-Abstände zu niedrigeren Werten. Unter dieser Prämisse kann davon ausgegangen werden, daß die drei Sauerstoff-Chlor-Paare O2/Cl5, O3/Cl2 und O4/Cl5 in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ echte Wasserstoffbrücken ausbilden, während die bindenden Wechselwirkungen im Paar O4/Cl3 eher geringer Natur sind. Für die Sauerstoff-Chlor-Paarungen O3/Cl4 und O5/Cl3, die mit 62(6) bzw. 69(10) pm die kürzesten O-H-Abstände und mit 278,3 bzw. 297,4 pm die längsten Cl-H-Abstände besitzen, kann dagegen eine H-Brückenbindung ausgeschlossen werden. Aufgrund des deformierten $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ -Koordinationspolyeders und eines abweichenden Abstandes zwischen den $\{\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2\}^{2-}$ -Schichten, welcher auf den kleineren Ionenradius des Calciumions zurückzuführen ist, ergeben sich in der vorliegenden Verbindung andere Sauerstoff-Chlor-Paarungen und damit ein anderes Wasserstoffbrückensystem als in der homologen Calciumkalium-Verbindung. Die für die vorliegende Verbindung diskutierten grundlegenden Überlegungen können jedoch auch in diesem Fall angewendet werden. In Abbildung 3-10 ist das Wasserstoffbrücken-System für $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt, wobei die H...Cl-Bindungen in den Paaren O2/Cl5, O3/Cl2 und O4/Cl5 durch dicke, im Paar O4/Cl3 durch dünne und in den Paaren O3/Cl4 und O5/Cl3 durch gestrichelte Linien wiedergegeben werden.

Tab. 3-5 : Vergleichende Übersicht von Bindungswinkeln [grad] und Bindungsabständen [pm] in $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{CaK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

	K	CaK	SrK		K	CaK	SrK
Cl1-Ru-Cl2	90,69	88,66	88,80	Cl2-K-Cl2	131,75	128,53	123,87
Cl1-Ru-Cl3	89,06	88,41	89,04	Cl2-K-Cl3	103,42	95,79	89,69
Cl1-Ru-Cl4	87,43	88,12	87,85	Cl2-K-Cl3	57,22	69,13	69,87
Cl1-Ru-Cl5	174,59	175,19	174,32	Cl2-K-Cl4	60,73	69,82	67,12
Cl2-Ru-Cl4	174,46	174,73	174,94	Cl2-K-Cl4	125,25	126,54	127,86
Cl2-Ru-Cl3	86,97	87,00	86,53	Cl2-K-Cl4	100,48	98,31	101,05
Cl2-Ru-Cl5	90,69	92,00	91,55	Cl2-K-Cl4	67,71	56,57	56,30
Cl3-Ru-Cl4	87,49	88,53	88,82	Cl2-K-Cl3	64,38	59,61	60,26
Cl3-Ru-Cl5	89,06	90,56	90,15	Cl2-K-Cl3	95,20	90,91	87,59
Cl4-Ru-Cl5	87,43	87,16	86,52	Cl2-K-Cl4	71,28	69,72	70,90
				Cl2-K-Cl4	58,74	58,71	56,75
N1-Ru-Cl1	92,61	94,79	94,08	Cl2-K-Cl4	126,99	128,95	130,83
N1-Ru-Cl2	90,04	90,84	91,30	Cl2-K-Cl4	122,07	125,64	125,55
N1-Ru-Cl3	95,50	93,77	93,41				
N1-Ru-Cl4	177,01	176,34	177,07	Cl3-K-Cl3	132,29	128,32	122,99
N1-Ru-Cl5	92,61	89,97	91,58	Cl3-K-Cl4	72,61	59,42	56,91
O1-N-Ru	174,93	175,04	177,46	Cl3-K-Cl4	120,97	127,90	130,15
				Cl3-K-Cl4	99,62	101,83	105,67
Cl1-K-Cl1	100,86	99,86	100,45	Cl3-K-Cl4	57,73	60,04	60,61
Cl1-K-Cl2	74,43	81,57	82,87	Cl3-K-Cl4	59,83	69,09	66,15
Cl1-K-Cl2	134,71	128,65	129,17	Cl3-K-Cl4	69,07	66,04	65,36
Cl1-K-Cl3	156,30	170,82	170,39	Cl3-K-Cl4	125,23	128,54	129,76
Cl1-K-Cl3	67,03	58,99	59,91	Cl3-K-Cl4	124,91	125,48	125,88
Cl1-K-Cl4	122,96	126,86	124,53				
Cl1-K-Cl4	75,97	59,38	59,45	Cl4-K-Cl4	101,84	104,25	104,20
Cl1-K-Cl4	58,55	70,03	70,05	Cl4-K-Cl4	155,74	155,05	157,33
Cl1-K-Cl4	101,13	105,49	105,28	Cl4-K-Cl4	93,07	94,93	95,48
Cl1-K-Cl2	170,33	153,64	156,21	Cl4-K-Cl4	101,78	100,41	98,29
Cl1-K-Cl2	57,46	70,78	72,10	Cl4-K-Cl4	163,87	160,36	159,76
Cl1-K-Cl3	77,39	78,59	83,96	Cl4-K-Cl4	64,20	60,85	62,40
Cl1-K-Cl3	129,22	134,08	132,18				
Cl1-K-Cl4	127,90	125,36	125,77				
Cl1-K-Cl4	60,19	74,07	71,81				
Cl1-K-Cl4	69,97	58,59	59,20				
Cl1-K-Cl4	105,59	98,32	100,49				

Tab. 3-5 : Fortsetzung

	CaK	SrK		K	CaK	SrK
O2-M-O2	24,98	65,87	Ru-Cl1	237,3	237,2	236,3
O2-M-O3	74,33	80,07	Ru-Cl2	236,9	238,1	238,1
O2-M-O3	70,33	76,78	Ru-Cl3	241,2	238,5	238,4
O2-M-O4	136,50	117,94	Ru-Cl4	239,8	236,0	236,5
O2-M-O4	144,16	149,98	Ru-Cl5	237,3	239,8	240,6
O2-M-O5	107,10	135,66	Ru-N	171,5	173,4	174,4
O2-M-O5	82,19	73,57	N-O	113,1	115,1	114,3
O2-M-O3	70,33	76,78	K-Cl1	328,9	341,8	342,7
O2-M-O3	74,33	80,07	K-Cl1	344,6	329,4	337,0
O2-M-O4	144,16	149,98	K-Cl2	330,9	318,8	322,3
O2-M-O4	136,50	117,94	K-Cl2	347,3	335,3	330,1
O2-M-O5	82,19	73,57	K-Cl3	328,0	320,8	317,5
O2-M-O5	107,10	135,66	K-Cl3	353,0	330,5	321,8
O3-M-O3	143,80	152,35	K-Cl4	321,0	327,3	365,2
O3-M-O4	74,09	74,89	K-Cl4	323,6	342,2	328,0
O3-M-O4	139,72	129,84	K-Cl4	355,6	347,5	336,8
O3-M-O5	78,70	73,82	K-Cl4	367,1	374,5	374,5
O3-M-O5	104,26	113,69				
O3-M-O4	139,72	129,84				
O3-M-O4	74,09	74,89				
O3-M-O5	104,26	113,69				
O3-M-O5	78,70	73,82				
O4-M-O4	76,25	74,70				
O4-M-O5	95,14	89,11				
O4-M-O5	77,46	66,80				
O5-M-O4	77,46	66,80				
O5-M-O4	95,14	89,11				
O5-M-O5	170,71	150,15				

4 $Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 7 H_2O$

Magnesium-pentachloronitrosylruthenat(III)-heptahydrat

4.1 Darstellung

Die Synthese von $Mg[Ru(NO)Cl_5]_2 \cdot 7 H_2O$ erfolgte analog der Lithiumverbindung durch Umsetzung einer Lösung von 5 mmol $H_2[Ru(NO)Cl_5]$ in 50 ml Wasser mit 0,17 g (4 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat, das der auf ca. 80° C erwärmten wässrigen $H_2[Ru(NO)Cl_5]$ -Lösung unter Rühren portionsweise zugesetzt wurde. Die Mischung wurde bis zur vollständigen Lösung des Hydroxids gerührt und bei 130° C Sandbadtemperatur auf ca. 10 ml eingeeengt. Wie beim Lithiumsalz blieb auch hier aufgrund der hohen Hygroskopie der Lösung ein mehrtägiger Versuch zur Kristallisation unter normaler Raumtemperatur und bei Zimmertemperatur erfolglos, wohingegen ein Kristallisationsversuch über Kaliumhydroxid nach ca. 24 Stunden zu dunkelroten, ebenfalls stark hygroskopischen Kristallen mit isometrischem Habitus führte. Die Präparation einer Pulverprobe des Magnesiumsalzes gelang dagegen nicht, da auch hier deutliche Eintrübung und Rundung der Kristalle auf eine Zersetzung der Substanz beim Trocknen hindeutete.

4.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Aus einem, mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überzogenen Teil des Kristallisationsansatzes wurde ein geeigneter Kristallit von der wässrigen Lösung in die Paraffinschicht und dann sofort in ein mit Argon inertisiertes Markröhrchen überführt.

Der Einkristall wurde anschließend bei 293(2) K auf dem IPDS röntgenographisch vermessen und die Kristallstruktur der Verbindung mit Hilfe des erhaltenen Datensatz bestimmt, wobei im ersten Schritt die Lage der Rutheniumatome bestimmt und in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der leichten Elemente ermittelt wurden. Nach der anisotropen Verfeinerung der atomaren Auslenkungsparameter sowie einer Optimierung der Kristallgestalt erfolgte schließlich die numerische Absorptionskorrektur.

Die Tabellen 4-1 und 4-2 enthalten die aus der Strukturbestimmung resultierenden kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome. Die wichtigsten Abstände und Winkel in $Mg[Ru(NO)Cl_5]_2 \cdot 7 H_2O$ sind in Tabelle 4-3 wiedergegeben.

Tab. 4-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: monoklin
Raumgruppe	: $P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: $a = 1135,8(2)$
	: $b = 1150,0(1)$ $\beta = 103,49(2)$
	: $c = 1194,0(2)$
Zahl der Formeleinheiten	: 4
Zellvolumen [10^6 pm^3]	: 1516,6(4)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 1,947
Molmasse [g/mol]	: 358,75
Kristallfarbe	: intensiv rot
μ [mm^{-1}]	: 1,971
F (000)	: 848
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 100 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 293(2)
Meßbereich	: $4,98^\circ < 2\theta < 56,18^\circ$
Indexbereich	: $-14 < h < 14$
	: $-13 < k < 13$
	: $-15 < l < 15$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol,C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F^2 -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 14100
davon symmetrieunabhängig	: 3570
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 2504
Parameter	: 145
Restelektronendichte	: 1,070 / -1,522
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,0540 ; 0,0539
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0341 ; 0,0815
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0622 ; 0,1006
Goodness-of-fit	: 0,977

Tab. 4-2 : Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten und anisotropen Auslenkungsparameter U_{eq} und U_{ij} [10^{-4} pm²]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq}		
Ru	0,70746(3)	0,91543(3)	0,24597(3)	0,0259(1)		
Mg	0,7765(1)	0,4036(1)	0,2338(1)	0,0305(3)		
Cl1	0,8382(1)	0,7728(1)	0,1958(1)	0,0397(3)		
Cl2	0,6648(1)	0,7874(1)	0,3881(1)	0,0402(3)		
Cl3	0,8786(1)	0,9838(1)	0,3826(1)	0,0418(3)		
Cl4	0,7607(1)	0,0468(1)	0,1104(1)	0,0464(3)		
Cl5	0,5943(1)	0,0636(1)	0,3134(1)	0,0499(3)		
N	0,5849(3)	0,8643(4)	0,1436(3)	0,0387(9)		
O1	0,5051(4)	0,8290(5)	0,0749(4)	0,079(2)		
O2	0,9337(3)	0,4927(3)	0,3087(3)	0,0473(9)		
O3	0,7156(4)	0,5250(4)	0,1059(3)	0,058(1)		
O4	0,6271(3)	0,3033(4)	0,1595(4)	0,058(1)		
O5	0,6874(3)	0,4973(4)	0,3372(3)	0,051(1)		
O6	0,8228(4)	0,2780(4)	0,3616(4)	0,067(1)		
O7	0,8745(4)	0,3208(4)	0,1286(4)	0,075(1)		
O8	0,9458(3)	0,6708(4)	0,4717(3)	0,054(1)		
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ru	0,0235(2)	0,0287(2)	0,0235(2)	−0,0025(1)	0,0013(1)	−0,0018(1)
Mg	0,0282(7)	0,0306(9)	0,0317(7)	−0,0013(6)	0,0048(6)	0,0010(6)
Cl1	0,0444(6)	0,0366(7)	0,0398(6)	0,0038(5)	0,0134(5)	−0,0051(5)
Cl2	0,0422(6)	0,0424(7)	0,0379(6)	−0,0057(5)	0,0131(5)	0,0056(5)
Cl3	0,0308(6)	0,0557(8)	0,0347(5)	−0,0098(5)	−0,0006(4)	−0,0130(5)
Cl4	0,032(2)	0,045(3)	0,036(2)	0,001(2)	0,002(2)	−0,006(2)
Cl5	0,0580(8)	0,0433(8)	0,0382(6)	−0,0036(6)	0,0117(5)	0,0112(5)
N	0,0407(7)	0,0431(9)	0,0690(8)	0,0068(5)	0,0188(6)	−0,0088(6)
O1	0,043(2)	0,116(4)	0,065(3)	−0,007(2)	−0,012(2)	−0,044(3)
O2	0,032(2)	0,043(2)	0,067(2)	−0,006(2)	0,011(2)	−0,011(2)
O3	0,079(3)	0,053(3)	0,039(2)	0,001(2)	0,011(2)	0,016(2)
O4	0,040(2)	0,052(3)	0,073(3)	−0,0123(2)	−0,005(2)	−0,004(2)
O5	0,050(2)	0,061(3)	0,045(2)	0,015(2)	0,019(2)	0,001(2)
O6	0,074(3)	0,044(3)	0,067(3)	−0,008(2)	−0,015(2)	0,021(2)
O7	0,054(3)	0,082(4)	0,091(3)	−0,001(2)	0,022(2)	−0,044(3)
O8	0,045(2)	0,069(3)	0,047(2)	0,007(2)	0,008(2)	−0,003(2)

Alle Atome besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 4e.

Es gilt : $U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [36]

Tab. 4-3 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

Ru-Cl1	238,1(1)	Cl1-Ru-Cl2	89,76(5)	O4-Mg-O5	94,6(2)
Ru-Cl2	238,1(1)	Cl1-Ru-Cl3	86,68(5)	O4-Mg-O6	88,3(2)
Ru-Cl3	236,2(1)	Cl1-Ru-Cl4	89,66(5)	O4-Mg-O7	89,3(2)
Ru-Cl4	239,4(1)	Cl1-Ru-Cl5	173,77(5)	O5-Mg-O6	89,9(2)
Ru-Cl5	238,4(1)	Cl2-Ru-Cl3	89,1(5)	O5-Mg-O7	175,5(2)
Ru-N	172,7(4)	Cl2-Ru-Cl4	176,82(5)	O6-Mg-O7	92,6(2)
N-O1	114,6(5)	Cl2-Ru-Cl5	89,19(5)		
		Cl3-Ru-Cl4	87,71(5)	O2...O8	280,7
Mg-O2	206,7(4)	Cl3-Ru-Cl5	87,16(5)	O5...O6	293,2
Mg-O3	207,2(4)	Cl4-Ru-Cl5	91,05(5)	O6...O8	296,2
Mg-O4	207,2(4)			O7...O8	311,7
Mg-O5	207,2(4)	O2-Mg-O3	95,2(2)		
Mg-O6	207,7(4)	O2-Mg-O4	175,7(2)	O3...Cl1	324,2
Mg-O7	209,2(4)	O2-Mg-O5	88,7(2)	O3...Cl2	332,3
		O2-Mg-O6	89,0(2)	O4...Cl2	323,5
N-Ru-Cl1	91,7(2)	O2-Mg-O7	87,6(2)	O5...Cl4	321,2
N-Ru-Cl2	91,7(2)	O3-Mg-O4	87,7(2)	O8...Cl1	325,6
N-Ru-Cl3	178,4(1)	O3-Mg-O5	87,9(2)		
N-Ru-Cl4	91,5(2)	O3-Mg-O6	175,2(2)		
N-Ru-Cl5	94,2(1)	O3-Mg-O7	89,8(2)		
O1-N-Ru	178,7(4)				

4.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 7 H_2O$ kristallisiert im primitiv-monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle beinhaltet bei einem Volumen von $1516,6(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ vier Formeleinheiten sowie 16 Atomlagen, die ohne Ausnahme die allgemeine Wyckoff-Position 4e besetzen. Die Gitterkonstanten sind dabei $a = 1135,8(2) \text{ pm}$, $b = 1150,0(1) \text{ pm}$, $c = 1194,0(2) \text{ pm}$ und $\beta = 103,49(2)^\circ$. Die Struktur enthält je eine Ruthenium- und eine Magnesiumlage. Sowohl die Erdalkalikationen als auch die Schwermetallatome sind oktaedrisch koordiniert. Während Ruthenium in der bereits bekannten Weise mit fünf kristallographisch verschiedenen Chlorliganden und einer Nitrosylgruppe verknüpft ist, wird

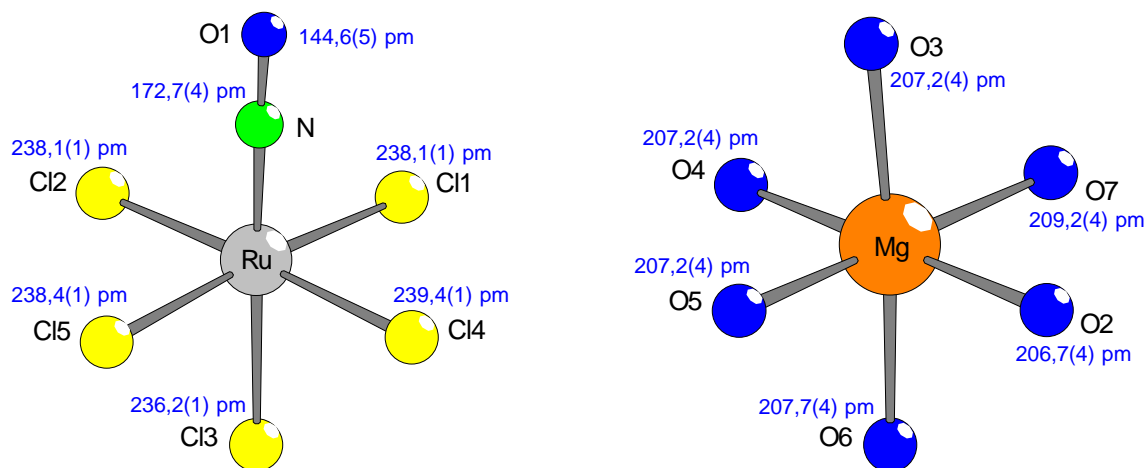


Abb. 4-1 : $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ - und $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ -Oktaeder in $Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 7 H_2O$

das Magnesiumkation durch sechs kristallographisch unterschiedliche Wassermoleküle solvatisiert. Mit O-Mg-O-Winkeln von $87,6(2)^\circ$ bis $95,2(2)^\circ$ ist die Abweichung vom Oktaederwinkel im $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ -Polyeder recht gering. Im $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ -Polyeder ist die ideale Oktaedergestalt mit Cl-Ru-X-Winkeln ($X = Cl, N$) von $87,71(5)^\circ$ bis $91,05(5)^\circ$ sogar fast erreicht. Auch die Bindungsabstände - sowohl für Magnesium-Sauerstoff als auch für Ruthenium-Chlor - liegen mit 206,7(4) bis 209,2(4) pm bzw. 236,2(1) bis 239,4(1) pm in einem sehr engen Intervall und führen somit zu einer fast unverzerrten Polyedergestalt. Im Ruthenatoktaeder liegt zudem mit einem Ru-N-O-Winkel von $178,7(4)^\circ$ eine nahezu lineare Nitrosylgruppe vor, die in Kombination mit einem Cl3-Ru-N-Winkel von $178,4(1)^\circ$ mit dem trans-ständigen Chlorliganden eine fast gerade Achse bildet (Abb.4-1). Zusätzlich zu den

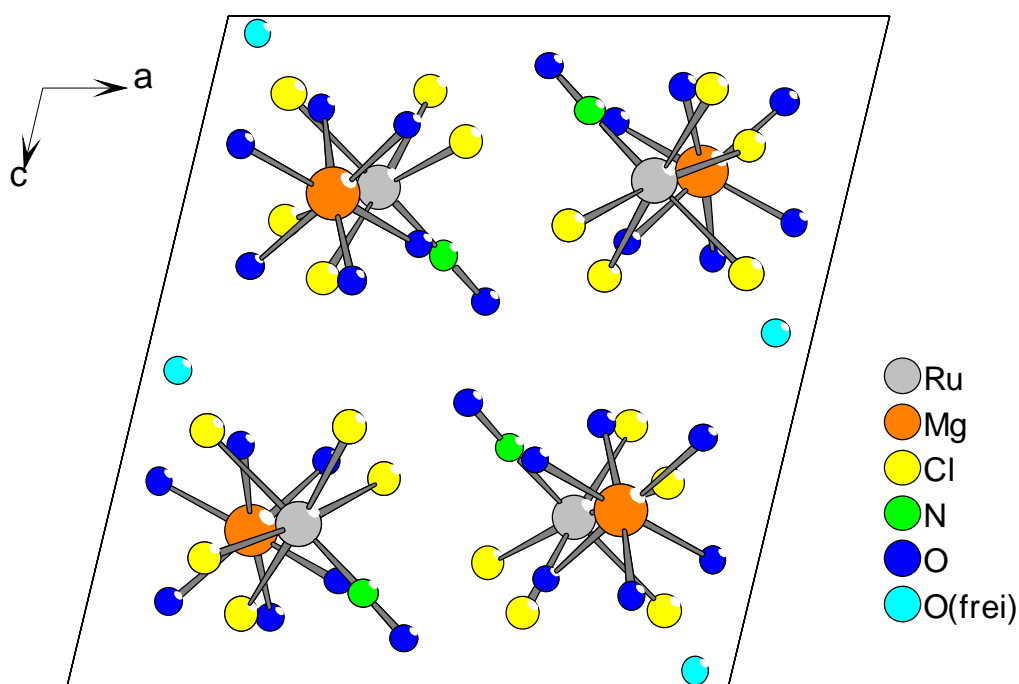


Abb. 4-2 : Projektion der Elementarzelle von $Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 7 H_2O$ auf (010).

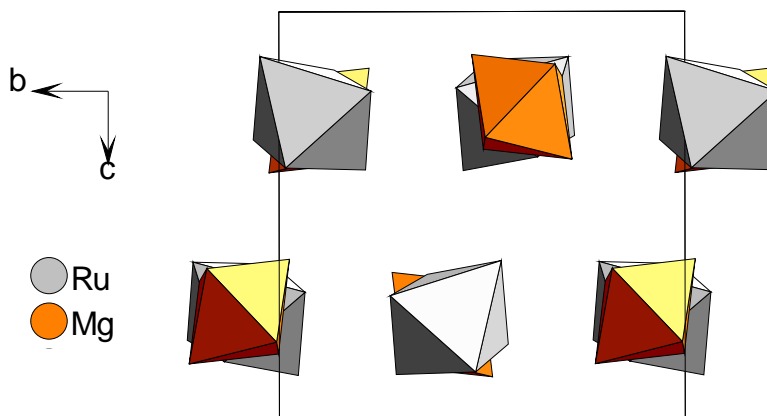


Abb. 4-3 : Anordnung der $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ - und $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ -Oktaeder gemäß dem Motiv der NaCl-Struktur.

$[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ - und $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ -Oktaedern findet sich in der Elementarzelle von $Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 7 H_2O$ noch ein "ungebundenes" Kristallwassermolekül (Abb.4-2), das aufgrund der Ausbildung eines Wasserstoffbrücken-Systems im Kristallgitter gebunden ist. Die beiden Polyederarten ordnen sich im Magnesiumsalz gemäß dem Motiv der Natriumchloridstruktur an, ähnlich wie in der diskutierten Lithiumverbindung (Abb.4-3). Die in der Struktur enthaltenen Wassermoleküle ermöglichen in $Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 7 H_2O$ wie auch in $Li_2[Ru(NO)Cl_5] \cdot 6 H_2O$ die Ausbildung eines Wasserstoffbrückensystems. Auch hier kommen als H-Brücken-Akzeptoren die H_2O -Liganden des Magnesiums sowie die Chloridionen und

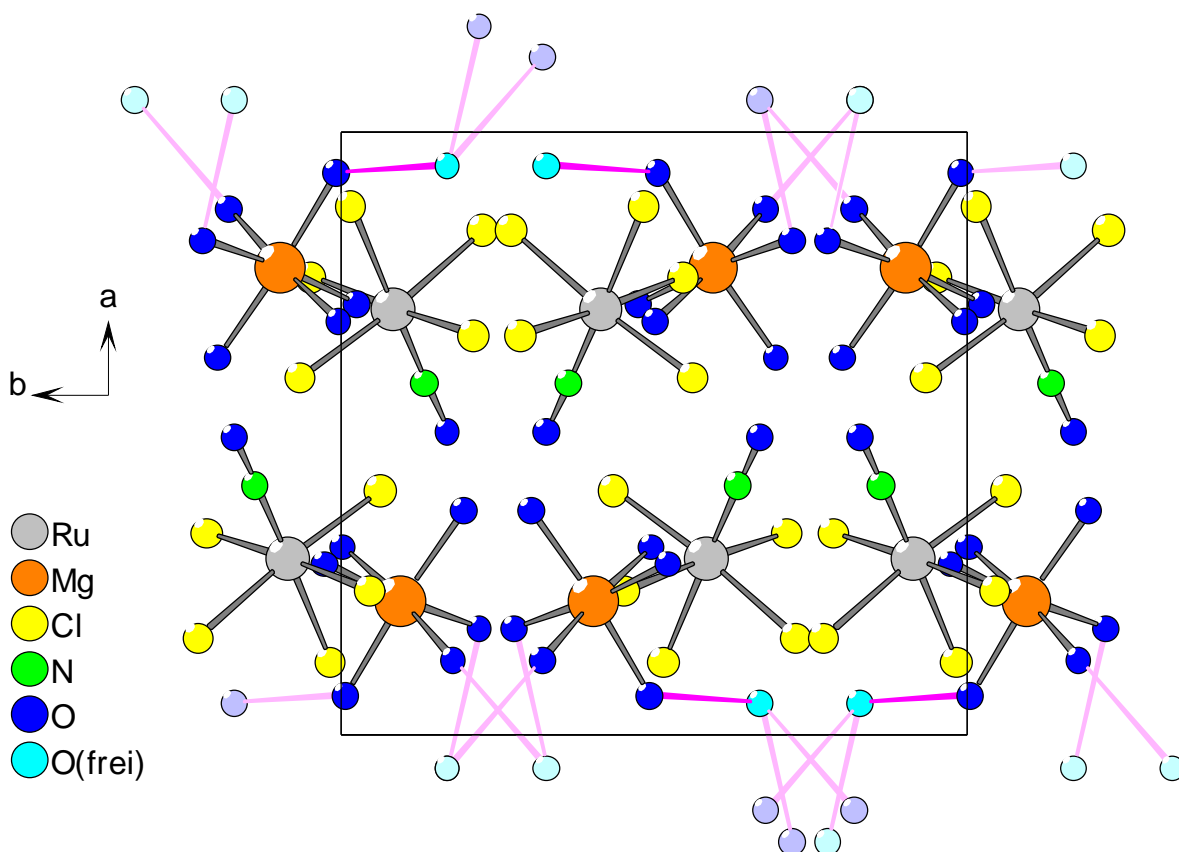


Abb. 4-4 : Mögliche O-H...O-Brücken in $Mg[Ru(NO)Cl_5] \cdot 7 H_2O$

Nitrosylgruppen aus der Koordinationssphäre des Rutheniumatoms in Frage. Als Donatoren können jedoch neben den in der Hydrathülle des Erdalkalikations gebundenen auch die freien Kristallwassermoleküle fungieren. Folglich sind mit $\text{O-H}\cdots\text{O}$ und $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ wieder zwei Arten von Wasserstoffbrücken möglich. Da aus dem erhaltenen Datensatz die Wasserstofflagen der Hydratwassermoleküle nicht ermittelt werden konnten, erfolgt die Erörterung der möglichen Wasserstoffbrücken auch im vorliegenden Fall anhand der Donor-Akzeptorabstände. Aus den in $\text{Mg}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ vorliegenden Sauerstoff/Sauerstoff- und Sauerstoff/Chlor-Abständen lassen sich danach je vier O/O- und O/Cl-Paare ermitteln, zwischen denen mit 280,7 bis 311,7 pm bzw. 321,2 bis 325,6 pm starke Wechselwirkungen existieren könnten (Tab.4-3). Darüber hinaus findet man im Abstand von 332,3 pm ein weiteres Sauerstoff/Chlor-Paar (O3/Cl2), welches am oberen Ende des für $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ -Bindungen charakteristischen Abstandsbereichs liegt und dem folglich nur eine schwache bindende Wechselwirkung zugeschrieben werden kann. Weiterhin werden drei der vier H-Brücken der ungebundenen Kristallwassermoleküle zu Wasserliganden des Magnesiumkations ausgebildet und nur eine zu einem Chlorliganden des Ruthenatanions (siehe Abb. 4-3 und 4-4).

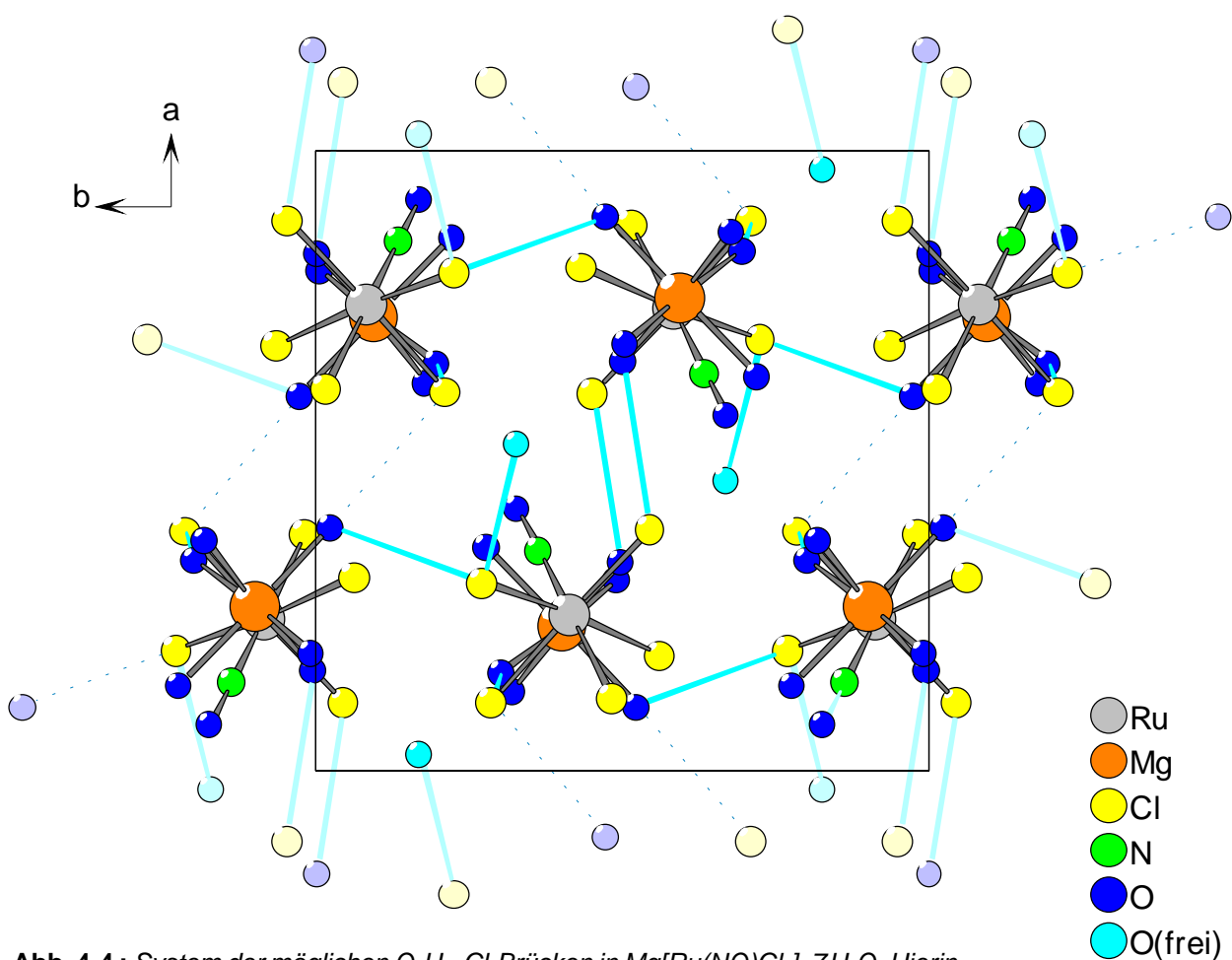


Abb. 4-4 : System der möglichen $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken in $\text{Mg}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Hierin ist die potentielle Bindung zwischen O3 und Cl2 gestrichelte dargestellt.

5 $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Strontium-tetrachlorohydroxynitrosylruthenat(III)-penta-hydrat

5.1 Darstellung

Kristalle der Zusammensetzung $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ entstanden parallel zu Kristallen der gemischt-kationischen Verbindung $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und dem ebenfalls durch einen Halogen/Wasser-Austausch im komplexen Ruthenatanion hervorgegangenen $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, aus dem Filtrat einer stöchiometrischen Umsetzung von $\text{Ag}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ mit Strontiumchlorid-Hexahydrat in wässriger Lösung unter normaler Raumatmosphäre.

Die durch isothermes Eindunsten der Reaktionslösung nach ca. vierzehn Tagen entstandenen, hellroten Kristalle mit isometrischem Habitus zeigten eine geringere Druckempfindlichkeit als die der gemischt-kationischen Verbindung.

5.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur von $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurde dem wässrigen Kristallisationsansatz ein geeigneter Kristallit entnommen und auf dem IPDS bei 293(2) K röntgenographisch vermessen. Die Ermittlung der Kristallstruktur durch Lagebestimmung der Schweratome mit Hilfe direkter Methoden, Berechnung der restlichen Atomlagen in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen, anisotroper Verfeinerung der atomaren Temperaturfaktoren sowie numerischer Absorptionskorrektur nach vorangegangener Kristallgestalt-optimierung, erfolgte dann aus dem hierbei erhaltenen Intensitätsdatensatz.

Die bei dieser Strukturbestimmung erhaltenen kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome sind in den Tabellen 5-1 bis 5-3 wiedergegeben. Tabelle 3-4 enthält darüber hinaus die wichtigsten Abstände und Winkel in $\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 5-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: hexagonal
Raumgruppe	: R3c (Nr.161)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: a = 1283,7(2)
	: c = 4102,4(6)
Zahl der Formeleinheiten	: 18
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	: 5854(1)
röntgenogr. Dichte [g/cm ³]	: 2,387
Molmasse [g/mol]	: 467,59
Kristallfarbe	: hellrot
μ [mm ⁻¹]	: 6,090
F (000)	: 4032
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 100 Bilder in 2°-Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-Kα (λ = 71,07 pm)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 293(2)
Meßbereich	: 5,40° < 2θ < 56,22°
Indexbereich	: -16 < h < 16
	: -16 < k < 16
	: -53 < l < 53
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol,C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F ² -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 17402
davon symmetrieunabhängig	: 3156
beobachtete Reflexe [I ₀ > 2σ(I)]	: 2038
Parameter	: 127
Restelektronendichte	: 0,929 / -1,284
absoluter Strukturparameter	: -0,03(1)
R _{int} ; R (σ)	: 0,1178 ; 0,0813
R1 ; wR2 [I ₀ > 2σ(I)]	: 0,0421 ; 0,0900
R1 ; wR2 (alle Daten)	: 0,0802 ; 0,1025
Goodness-of-fit	: 0,904

Tab. 5-2 : Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten und anisotropen Auslenkungsparameter U_{eq} und U_{ij} [10^{-4} pm²]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq}		
Sr1	0	0	0,77165(3)	0,0202(3)		
Sr2	0	0	0,67646(3)	0,0157(2)		
Sr3	0	0	0,42563(4)	0,0268(3)		
Ru	0,82397(8)	0,64652(5)	0,05697(2)	0,0157(1)		
Cl1	0,6680(2)	0,5755(2)	0,09703(6)	0,0260(5)		
Cl2	0,9663(2)	0,6897(2)	0,09920(6)	0,0253(5)		
Cl3	0,6754(2)	0,5835(2)	0,01554(6)	0,0287(6)		
Cl4	0,9779(2)	0,6958(2)	0,01748(6)	0,0270(5)		
N	0,8427(7)	0,7911(7)	0,0567(2)	0,021(2)		
O1	0,8535(7)	0,8839(6)	0,0555(2)	0,036(2)		
O2	0,7950(5)	0,4779(5)	0,0568(2)	0,018(1)		
O3	0,5248(7)	0,3436(6)	0,9669(2)	0,030(2)		
O4	0,5299(7)	0,3435(8)	0,1503(2)	0,043(2)		
O5	0,3876(9)	0,5556(8)	0,1377(2)	0,053(2)		
O6	0,1570(8)	0,5965(8)	0,0477(2)	0,054(2)		
O7	0,1854(8)	0,4315(8)	0,0893(2)	0,056(3)		
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr1	0,0248(4)	0,0248(4)	0,0110(6)	0,0124(2)	0,000	0,000
Sr2	0,0185(4)	0,0185(4)	0,0101(5)	0,0093(2)	0,000	0,000
Sr3	0,0279(4)	0,0279(4)	0,0246(7)	0,0140(2)	0,000	0,000
Ru	0,0183(4)	0,0145(3)	0,0151(3)	0,0089(3)	−0,0016(3)	−0,0016(2)
Cl1	0,027(1)	0,026(1)	0,025(1)	0,013(1)	0,005(1)	−0,004(1)
Cl2	0,027(1)	0,028(1)	0,021(1)	0,014(1)	−0,007(1)	−0,0038(9)
Cl3	0,035(1)	0,032(1)	0,025(1)	0,021(1)	−0,012(1)	−0,006(1)
Cl4	0,032(1)	0,025(1)	0,022(1)	0,012(1)	0,006(1)	0,0031(9)
N	0,022(4)	0,027(5)	0,014(4)	0,012(4)	−0,001(3)	−0,004(3)
O1	0,042(5)	0,018(4)	0,054(5)	0,021(4)	0,000(4)	0,000(4)
O2	0,022(4)	0,013(3)	0,020(3)	0,011(3)	−0,003(3)	−0,002(3)
O3	0,029(4)	0,034(4)	0,025(5)	0,015(4)	−0,009(3)	−0,002(3)
O4	0,038(5)	0,054(5)	0,030(5)	0,018(4)	0,000(4)	−0,005(4)
O5	0,062(6)	0,049(6)	0,058(6)	0,034(5)	−0,018(4)	−0,003(4)
O6	0,053(5)	0,072(7)	0,044(5)	0,037(5)	−0,015(4)	−0,012(5)
O7	0,038(5)	0,041(5)	0,085(7)	0,017(4)	−0,005(5)	−0,005(5)

Mit Ausnahme der Strontiumkationen, welche die 6a-Lage einnehmen, besetzen alle Atome die allgemeine Wyckoff-Lage 18b. Es gilt : $U_{eq} = 1/3 [U_{33} + 4/3 (U_{11} + U_{22} - U_{12})]$ [36]

Tab. 5-3 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

Sr1-O2	264,7(7)	3x	N-Ru-O2	177,5(3)	O2-Sr1-O2	70,3(2)	3x
Sr1-O4	260,7(9)	3x	N-Ru-Cl1	93,1(3)	O4-Sr1-O4	74,7(3)	3x
Sr1-Cl1	311,7(3)	3x	N-Ru-Cl2	94,4(3)	Cl1-Sr1-Cl1	118,9(1)	3x
			N-Ru-Cl3	91,0(3)	O2-Sr1-O4	94,2(2)	3x
Sr2-O2	261,1(7)	3x	N-Ru-Cl4	93,3(3)	O2-Sr1-O4	134,2(2)	3x
Sr2-O3	258,2(7)	3x	O1-N-Ru	177,9(8)	O2-Sr1-O4	146,0(2)	3x
Sr2-Cl3	316,5(3)	3x			O2-Sr1-Cl1	62,1(1)	3x
			O2-Ru-Cl1	85,6(2)	O2-Sr1-Cl1	69,8(2)	3x
Sr3-O5	264,2(9)	3x	O2-Ru-Cl2	87,7(2)	O2-Sr1-Cl1	125,4(2)	3x
Sr3-O6	269,2(8)	3x	O2-Ru-Cl3	86,9(2)	O4-Sr1-Cl1	72,1(2)	3x
Sr3-O7	264,6(9)	3x	O2-Ru-Cl4	88,1(2)	O4-Sr1-Cl1	76,2(2)	3x
			Cl1-Ru-Cl2	89,3(1)	O4-Sr1-Cl1	140,4(2)	3x
Sr1...Sr2	390,5(2)	3x	Cl1-Ru-Cl3	89,2(1)			
Sr1...Ru	398,4	3x	Cl1-Ru-Cl4	173,6(1)	O2-Sr2-O2	71,5(2)	3x
Sr2...Ru	400,0	3x	Cl2-Ru-Cl3	174,5(1)	O3-Sr2-O3	78,7(3)	3x
Ru...Ru	603,0	3x	Cl2-Ru-Cl4	89,7(1)	Cl3-Sr2-Cl3	119,5(1)	3x
			Cl3-Ru-Cl4	91,3(1)	O3-Sr2-O2	90,9(2)	3x
Ru-Cl1	239,0(3)				O3-Sr2-O2	132,6(2)	3x
Ru-Cl2	237,4(3)		O5-Sr3-O5	75,8(3)	O3-Sr2-O2	144,7(2)	3x
Ru-Cl3	237,4(3)		O6-Sr3-O6	78,9(3)	O2-Sr2-Cl3	62,2(1)	3x
Ru-Cl4	238,3(3)		O7-Sr3-O7	119,8(1)	O2-Sr2-Cl3	71,9(2)	3x
Ru-O2	200,5(6)		O5-Sr3-O6	87,7(3)	O2-Sr2-Cl3	127,7(2)	3x
Ru-N	174,9(8)		O5-Sr3-O6	134,7(3)	O3-Sr2-Cl3	70,6(2)	3x
N-O1	113(1)		O5-Sr3-O6	140,7(3)	O3-Sr2-Cl3	72,8(2)	3x
			O5-Sr3-O7	73,0(3)	O3-Sr2-Cl3	141,3(2)	3x
O4...O6	293,8		O5-Sr3-O7	69,5(3)			
O3...Cl2	329,6		O5-Sr3-O7	137,8(3)	Ru-Cl1-Sr1	92,2(1)	3x
O7...Cl2	314,3		O6-Sr3-O7	65,4(3)	Ru-Cl3-Sr2	90,8(1)	3x
O7...Cl1	314,6		O6-Sr3-O7	67,8(3)	Ru-O2-Sr2	118,7(3)	3x
			O6-Sr3-O7	134,5(3)	Ru-O2-Sr1	118,0(3)	3x
					Sr1-O2-Sr2	96,9(2)	3x

5.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert hexagonal R-zentriert in der azentrischen Raumgruppe $R3c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1283,7(2) \text{ pm}$ und $c = 4102,4(6) \text{ pm}$. Die Elementarzelle umfaßt bei einem Volumen von $5854(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ 18 Formeleinheiten und enthält eine Rutheniumlage sowie drei kristallographisch unterscheidbare Strontiumlagen. Mit Ausnahme der Erdalkalitionen, die auf einer dreizähligen Drehachse liegen und damit die spezielle 6a-Wyckoff-Lage einnehmen, besetzen alle übrigen Atome die allgemeine Wyckoff-Lage 18b.

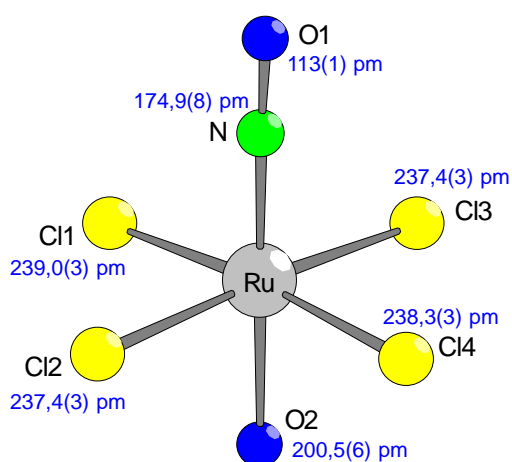


Abb. 5-1 : $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4]^{2-}$ -Oktaeder

Das Rutheniumatom ist im vorliegenden Strontiumsalz von vier kristallographisch unterscheidbaren Chloratomen, einem Nitrosylliganden und einer Hydroxidgruppe umgeben, die sich in Gestalt eines Oktaeders um das Schwermetallatom anordnen (Abb.5-1). Hierbei besetzen die NO- und OH-Gruppen Positionen in trans-Stellung zueinander. Mit Ruthenium-Chlor-Abständen von 237,4(3) bis 239,0(3) pm sowie Ru-N- und Ru-O-Abständen von 174,9(8) bzw. 200,5(6) pm ist der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]^{2-}$ -Polyeder entlang der O-Ru-N-O-Achse merklich gestaucht. In $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden alle Erdalkalitionen durch neun Liganden in Gestalt eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert.

Die Strontiumionen Sr1 und Sr2 sind dabei in identischer Weise von jeweils drei Hydratliganden, drei Hydroxidgruppen und drei Chloratomen umgeben (Abb.5-2), während sich um das Strontiumion Sr3 eine Solvathülle aus neun Wassermolekülen ausbildet (Abb.5-3). Aufgrund der unterschiedlichen Strontium-Chlor- und Strontium-Sauerstoff-Abstände resul-

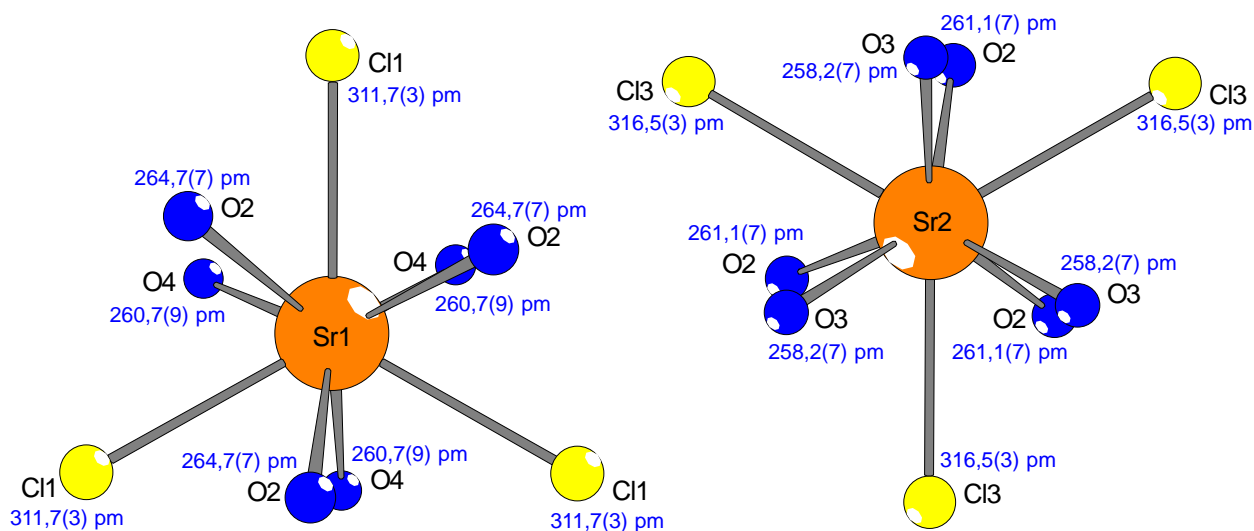


Abb. 5-2 : Dreifach überkappte trigonale $[\text{SrCl}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$ -Prismen in $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

tiert für die Strontiumionen Sr1 und Sr2 eine "6+3"-Koordination. Die Prismenbasen werden dabei sowohl im [Sr(H₂O)₆]²⁺-Kation, als auch in den [SrCl₃(OH)₃(H₂O)₃]⁴⁻-Polyedern von Sauerstoffatomen aufgespannt. Die Koordinationssphären können ebenfalls in allen drei Polyedern auf je drei kristallographisch unterscheidbare Atome (O1, O4, Cl1 und O2, O3, Cl3 sowie O5, O6, O7) zurückgeführt werden.

Während die [Sr(H₂O)₆]²⁺-Ionen als isolierte Polyeder im Kristallgitter vorliegen, sind die beiden [SrCl₃(OH)₃(H₂O)₃]⁴⁻-Polyeder über die die Prismenbasen bildenden Hydroxid-Sauerstoffatome miteinander flächenverknüpft. Hierbei nähern sich die beiden Strontiumkationen auf 390,5(2) pm an. Die Sr1/Sr2-Doppelpolyeder sind darüber hinaus mit drei [Ru(NO)Cl₅]²⁻-Oktaeder kantenverknüpft - im Fall des Polyeders um Sr1 über die Chlorliganden Cl1, im Fall des Polyeders um Sr2 über die Chlorliganden Cl3. Zusätzlich erfolgt über die Sauerstoffatome der drei Hydroxidgruppen eine Verknüpfung mit beiden Strontiumpolyedern (Abb.5-4). Resultat dieser Polyederverschmelzung ist ein fünfkerniger {(Sr(H₂O)₃)₂[Ru(NO)Cl₄(OH)]₃}²⁻-Komplex mit dreizähliger Symmetrie. In ihm nähern sich Erdalkalikationen und Schwermetallatome auf 398,4(2) pm (Sr1) bzw. 400,0(2) pm (Sr2) an. Die Polyederverknüpfung zeigt keine erkennbaren Auswirkungen auf Bindungslängen und Koordinationsgeometrie des

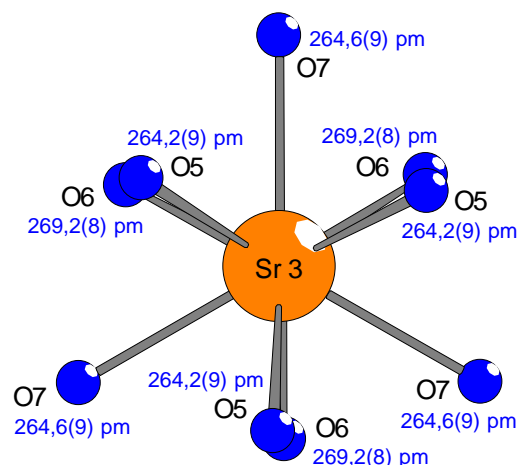


Abb. 5-3 : Dreifach überkapptes trigonales [Sr(H₂O)₉]²⁺-Prisma

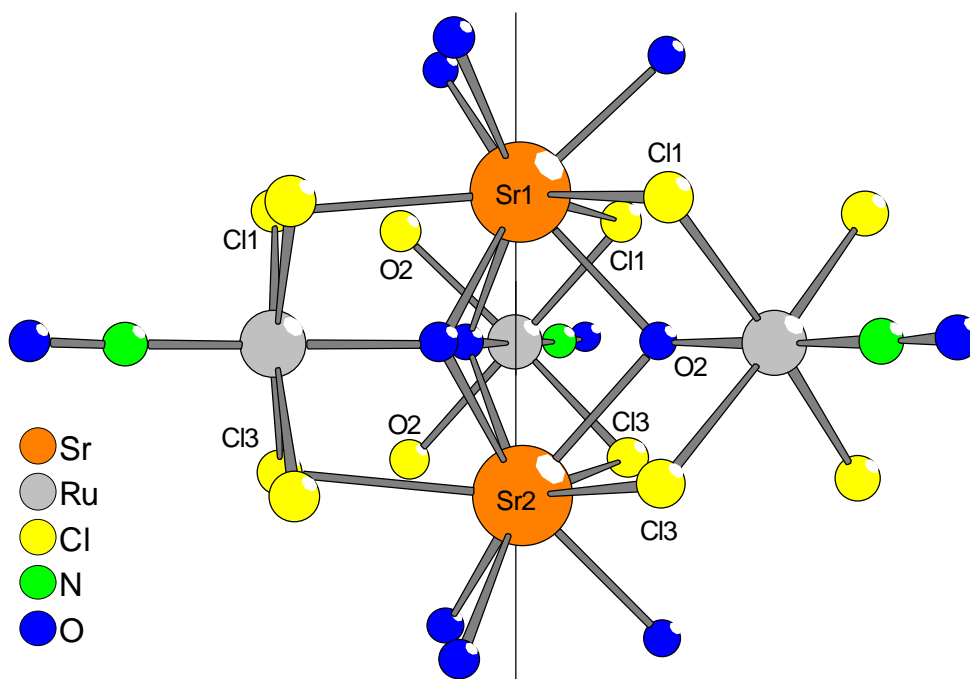


Abb. 5-4 : Verknüpfung von [Ru(NO)Cl₅]²⁻- und [SrCl₃(OH)₃(H₂O)₃]⁴⁻-Polyedern zu fünfkernigen, anionischen {(Sr(H₂O)₃)₂[Ru(NO)Cl₄(OH)]₃}²⁻-Komplexen mit eingezeichneter dreizähliger Drehachse.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Ions. Dagegen sind in beiden $[\text{SrCl}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ -Polyedern die Winkel zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen mit $70,3(2)^\circ$ (O2-Sr1-O2) und $71,7(3)^\circ$ (O2-Sr2-O2) kleiner als die Winkel zwischen den terminalen Wasserliganden mit $74,7(3)^\circ$ (O4-Sr1-O4) und $78,7(3)^\circ$ (O3-Sr2-O3). Ebenso findet man eine Winkelstauchung zwischen den brückenbildenden Sauerstoff- und Chloratomen von $62,1(1)^\circ$ bis $125,4(1)^\circ$ bei O2-Sr1-Cl1 sowie $62,2(1)^\circ$ bis $127,7(2)^\circ$ bei O2-Sr2-Cl3, die mit einer Winkeldehnung zwischen Chloratomen und terminalen Wasserliganden von $72,1(2)^\circ$ - $140,4(2)^\circ$ bei O4-Sr1-Cl1 sowie $70,6(2)^\circ$ - $141,3(2)^\circ$ bei O3-Sr2-Cl3 einhergeht.

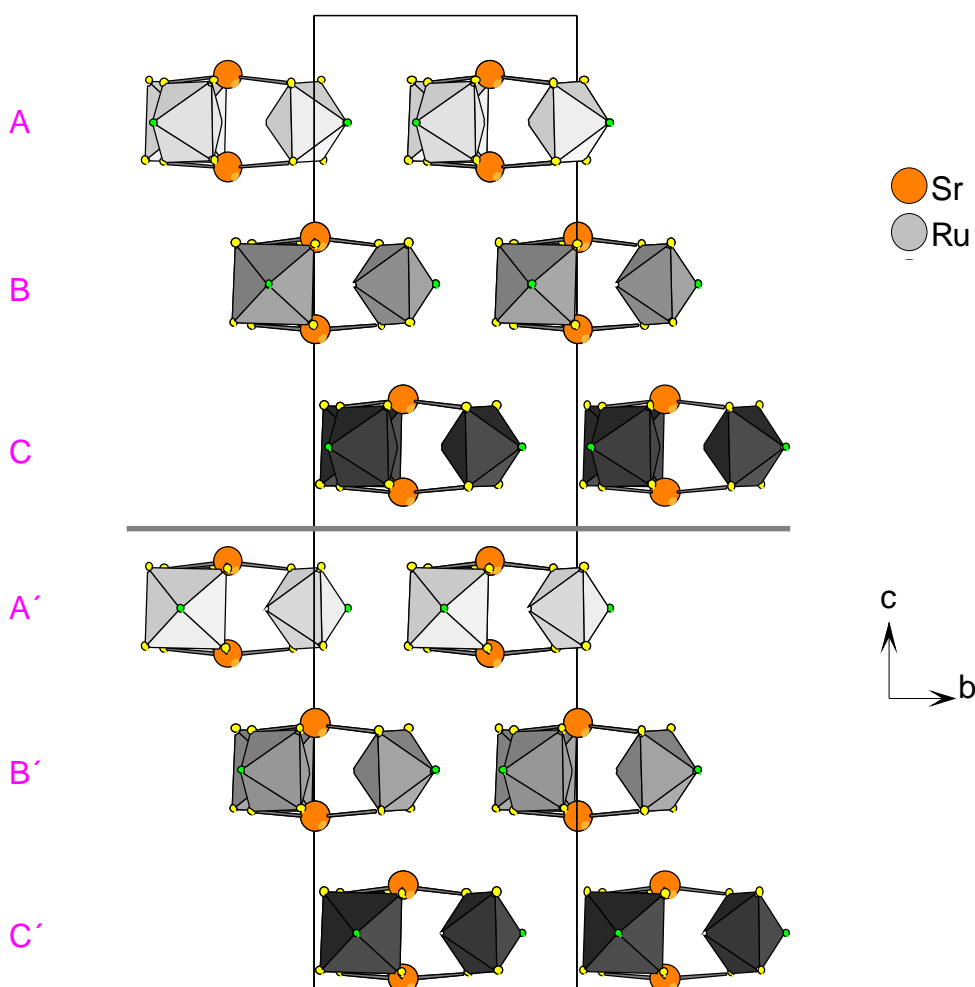
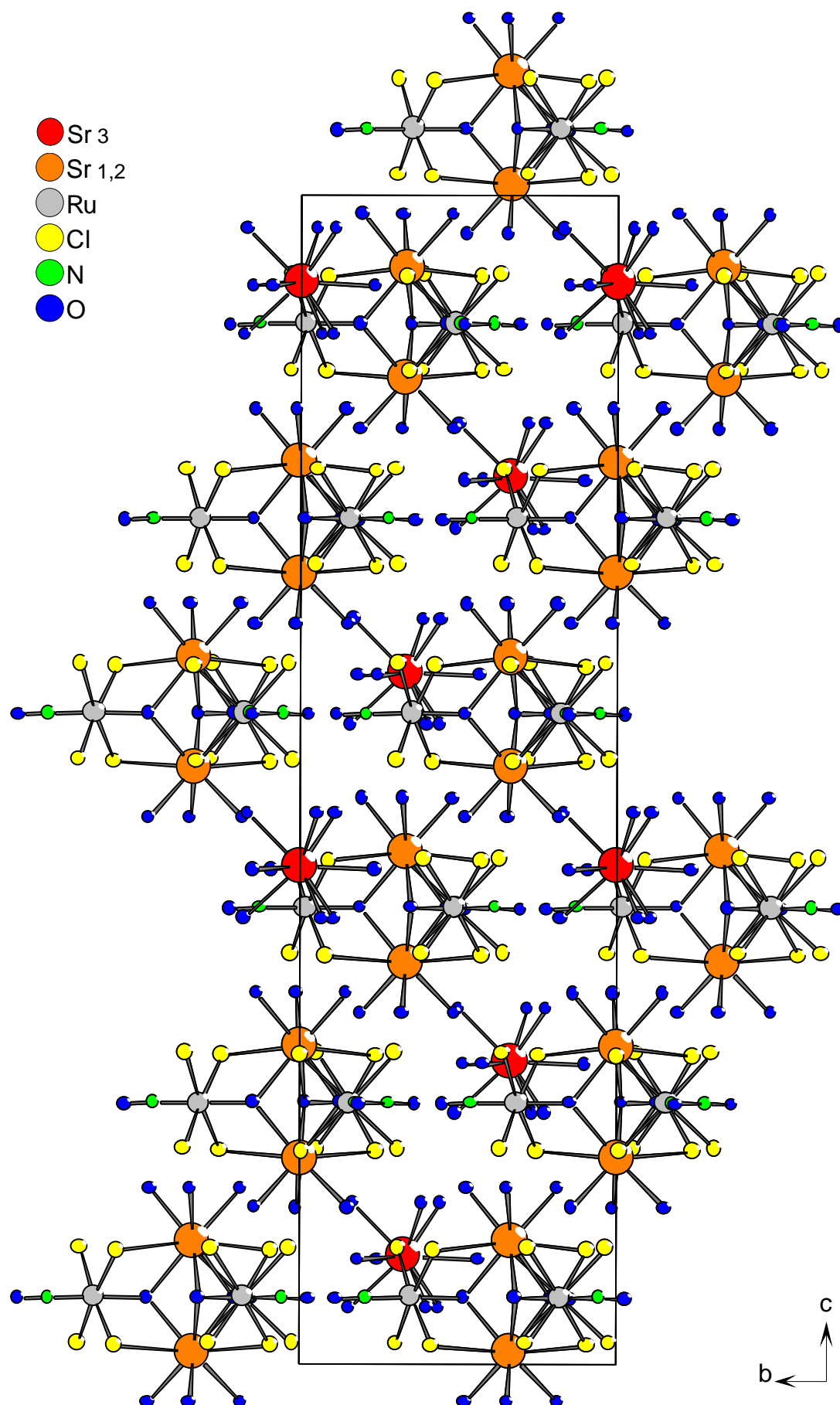


Abb. 5-5 : Schichtstruktur aus gleichsinnig orientierten $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Einheiten.

Im Kristallgitter ordnen sich die fünfkernigen Komplexe in Schichten gleichsinnig orientierter $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Ionen an (Abb.5-5). Die Schichten verlaufen parallel (001) und ihre Abfolge in Richtung [001] ist durch ABCA'B'C' gegeben. In der Gesamtstruktur sind die isolierten $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ -Kationen in die Schichtstruktur der fünfkernigen Einheiten eingliedert (Abb.5-6). Innerhalb einer Schicht besetzen die Sr3-Kationen dabei die Positionen der Strontiumionen Sr1 und Sr2 der darunter liegenden Schicht. Damit enthält jede Schicht ebensoviele $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Einheiten wie $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ -Polyeder, und die Ver-

Abb. 5-6 : Elementarzelle von $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

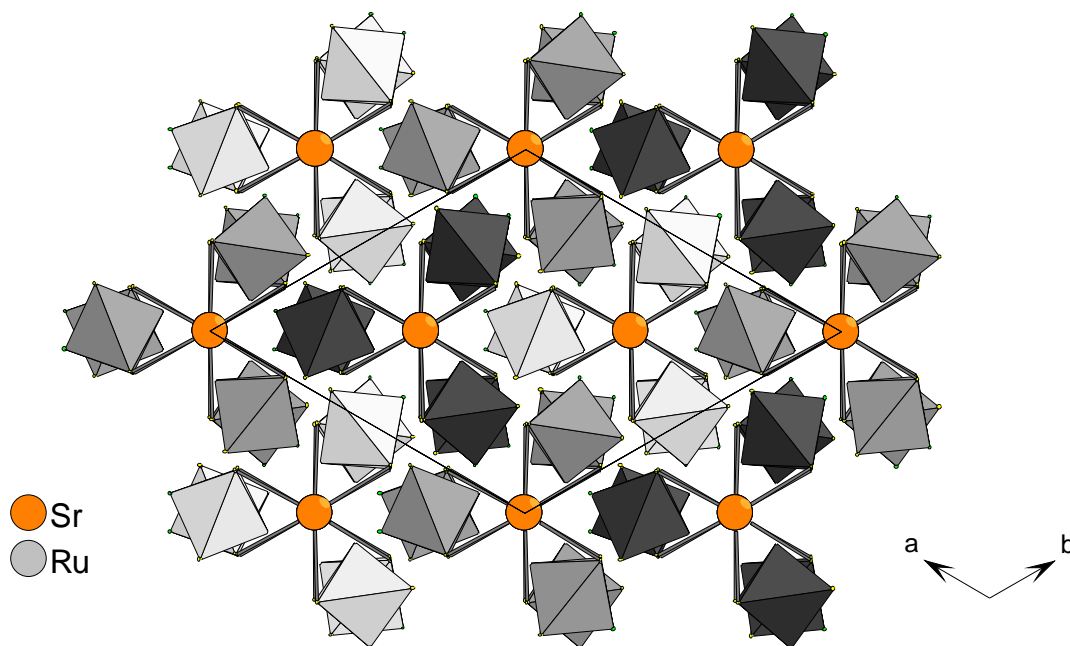


Abb. 5-7 : Orientierung der verschiedenen, aus den fünfkernigen Einheiten gebildeten Schichten zueinander.

bindung kann daher auch als komplexes Salz gemäß $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3$ formuliert werden. Abbildung 5-6 zeigt weiterhin, daß jeder fünfkernigen Einheit ein $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ -Ion der in Richtung [001] angrenzenden Schicht zugeordnet werden kann. Die Abfolge der Strontium-

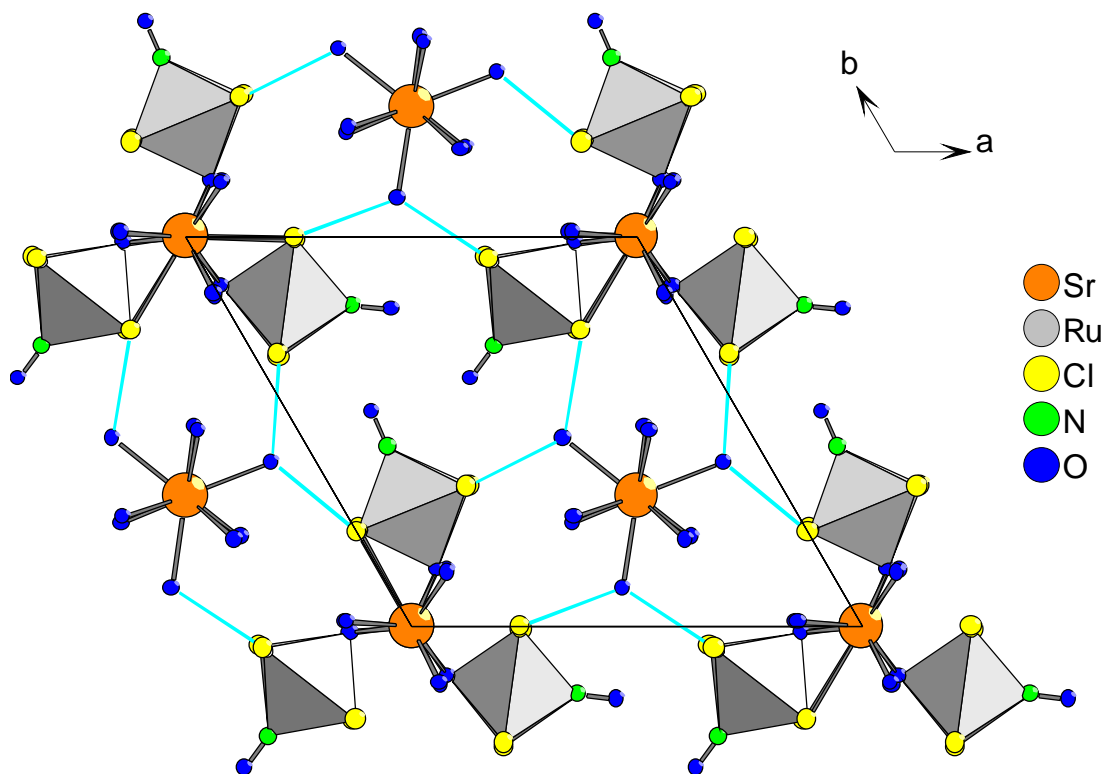


Abb. 5-8 : Einzelne Schicht aus $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Einheiten und $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ -Ionen und Darstellung des möglichen O-H...Cl-Brückensystems innerhalb dieser Schicht.

kationen in dieser Richtung entspricht dann Sr2-Sr1-Sr3. Der Sr1-Sr3-Abstand innerhalb einer Strontium-Dreiergruppe beträgt dabei 631,69 pm, der Sr3-Sr2-Abstand aufeinanderfolgenden Dreiergruppen dagegen 1029,01 pm. Abbildung 5-8 zeigt exemplarisch die Anordnung von fünfkernigen $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Einheiten und solvatisierten Sr3-Kationen innerhalb einer Schicht.

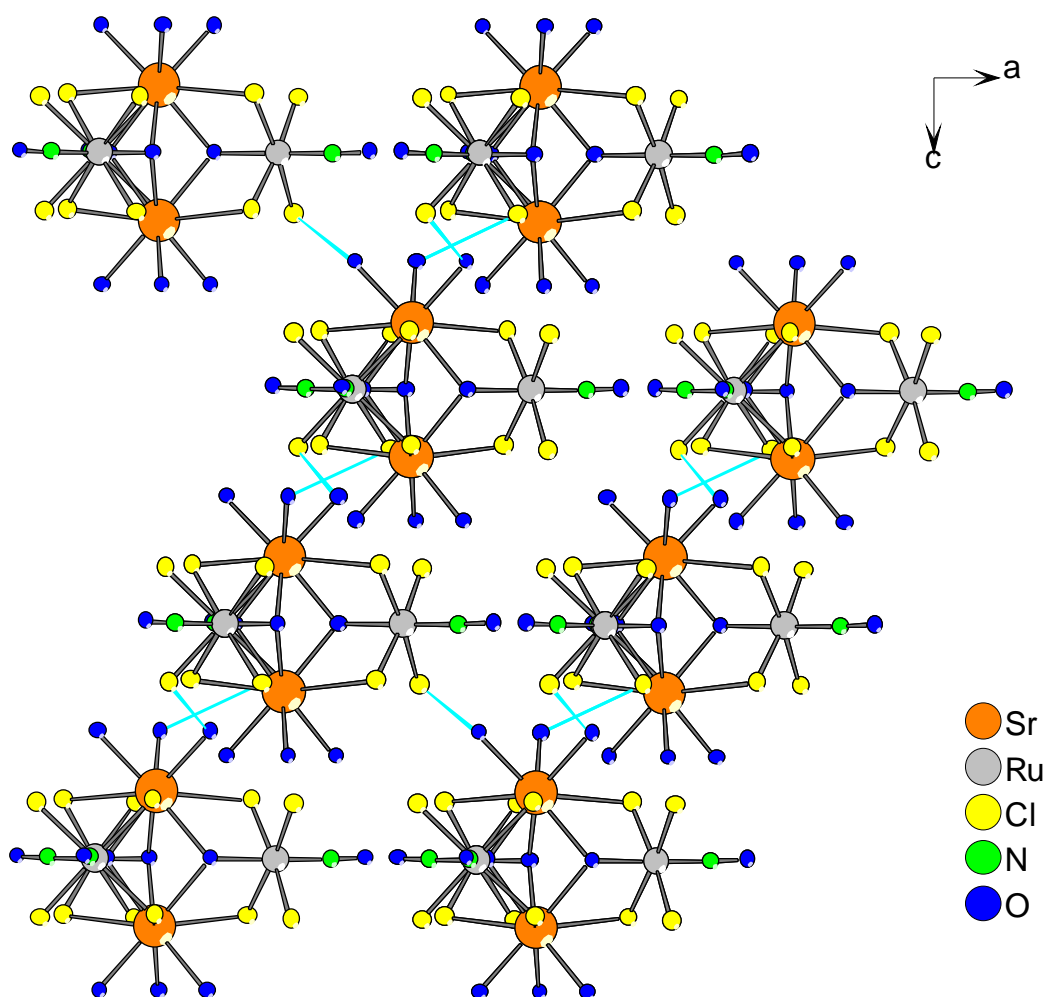


Abb. 5-9 : Mögliches O-H...Cl-Brückensystem zwischen den $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Einheiten.

Der Zusammenhalt des Kristallgitters wird in $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den ionischen Teilstrukturen bewirkt. Bedingt durch das enthaltene Hydratwasser ist in der vorliegenden Verbindung wieder die Ausbildung eines Wasserstoffbrückensystems möglich. Da die Lagen der Wasserstoffatome nicht in eindeutiger Weise ermittelt werden konnten, muß auch in diesem Fall die Diskussion der möglichen H-Brücken auf der Basis von Sauerstoff-Sauerstoff- und Sauerstoff-Chlor-Abständen durchgeführt werden. Im Strontiumsalz können dabei als mögliche H-Brückendonatoren nur die Hydratwassermoleküle der Erdalkalikationen fungieren, potentielle H-Brückenakzeptoren sind neben diesen Wasserliganden auch die Chloratome und die Nitrosylgruppe des Ruthenat-anions. Die als Akzeptoren ebenfalls denkbaren Hydroxidgruppen kommen dagegen auf-

grund ihrer Position in den $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Einheiten und der damit verbundenen sterischen Abschirmung als Bindungspartner nicht in Frage.

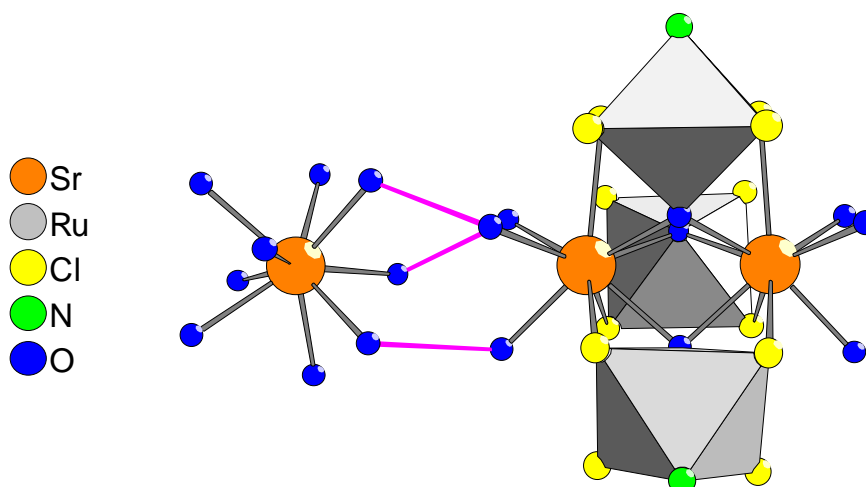


Abb. 5-10 : Mögliche O-H...O-Brücken zwischen den $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ -Ionen und den fünfkernigen Einheiten.

Eine Verknüpfung der fünfkernigen Einheiten untereinander kann in $\text{Sr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ausschließlich durch Ausbildung von O-H...Cl-Brücken erfolgen. Aus den Sauerstoff-Chlor-Abständen resultieren dabei drei Sauerstoff-Chlor-Paare im zulässigen Bindungsbereich. Mit einem Abstand von 329,6 pm zwischen den Atomen O3 und Cl3 kann auch bei diesem Wasserstoffbrückentyp zwischen angrenzenden Schichten nur eine schwache bindende Wechselwirkung existieren (Abb.5-10), während die O-H...Cl-Bindungen innerhalb der einzelnen ABCA'B'C'-Schichten zwischen den Atomen O7 und Cl1 bzw. O7 und Cl2 mit Abständen von 314,6 und 314,3 pm einen stark bindenden Charakter besitzen (Abb.5-8). Unter den in der Struktur enthaltenen Sauerstoffatomen wird mit den Atomen O4 und O6 nur ein einziges Sauerstoffpaar gefunden, das mit einem O...O-Abstand von 293,8 pm einer bindenden Wechselwirkung entsprechen könnte. Die beteiligten Atome verbinden dabei über jeweils drei O-H...O-Brücken die $\{(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]_3\}^{2-}$ -Anionen mit den ihnen zugeordneten $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ -Kationen (Abb.5-9).

6 Ca[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 4,3(3) H₂O

Calcium-tetrachlorohydroxynitrosylruthenat(III)-hydrat

6.1 Darstellung

Ca[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 4,3(3) H₂O wurde analog zur homologen Strontiumverbindung durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Ag₂[Ru(NO)Cl₅] und CaCl₂ · 6 H₂O in wäßriger Lösung dargestellt. Im Gegensatz zum höheren Homologen wies die entstandene Calciumverbindung jedoch eine deutlich höhere Löslichkeit auf, so daß die Abtrennung des eigentlichen Reaktionsproduktes vom Silberchlorid-Niederschlag deutlich einfacher zu erreichen war. Die Kristallisation der Calciumverbindung erfolgte auch hier durch isothermes Eindunsten unter normaler Raumtemperatur. Dabei entstanden nach ca. zehn Tagen hellrote Kristalle von unregelmäßig geformter Gestalt und mäßiger Druckempfindlichkeit.

Darüber hinaus wurden in diesem Kristallisationsansatz aber auch Kristalle einer alkalihaltigen, gemischt-kationischen Verbindung der Zusammensetzung CaK₂[Ru(NO)Cl₅]₂ · 7 H₂O gefunden [32].

6.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur des deprotonierten Calciumruthenats wurde auf der Basis eines Intensitätsdatensatzes charakterisiert, der aus der Vermessung eines Einkristalls bei 293(2) K auf dem STOE IPDS-Einkristalldiffraktometer erhalten wurde. Hierzu wurde aus dem Kristallisationsansatz ein geeigneter Kristallit ausgewählt und direkt aus der wäßrigen Lösung in ein Markröhrchen überführt.

Bei der Bestimmung der Kristallstruktur wurden zuerst mit Hilfe der direkten Methoden die Atomlagen des Strontiums und Rutheniums ermittelt und im Anschluß daran die Lagen der leichteren Chlor-, Stickstoff- und Sauerstoffatome in mehreren Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Eine anisotrope Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Atome ergab eine ausgeprägte Fehlordnung in der Koordinationssphäre des Calciumatoms Ca3. In einer isotropen Verfeinerung der betroffenen Sauerstoffatome O5A bis O7B konnten achtzehn kristallographisch unterscheidbare Atomlagen definiert werden. Allerdings führte eine freie Verfeinerung der Parameter hierbei zu Besetzungsfaktoren der betroffenen Sauerstofflagen, welche in summa die mögliche Koordinationszahl für ein Ca²⁺-Kation deutlich übersteigen. Gleichzeitig überschritten die Werte der isotropen Auslenkungsparameter für diese Atome alle sinnvollen Grenzen (siehe Tab.6-1). Zu einem ähnlichen, chemisch unmöglichen Ergebnis führt eine Kopplung der Besetzungen für die gesplitteten Atomlagen.

An diesem Punkt stellten sich fünf grundlegende Fragen : Welche Koordinationszahlen sind

für das Ca^{2+} -Kation möglich und vernünftig und mit welchem Gesamtwassergehalt in der Verbindung korrelieren sie ? Welche Werte sind für die isotropen Auslenkungsparameter sinnvoll ? Welche Werte ergeben sich für die Besetzungsfaktoren der betroffenen Sauerstofflagen O5A bis O7B , wenn die Auslenkungsparameter für diese Sauerstoffatome auf einem sinnvollen Wert festgehalten werden ? Wie ändern sich die Besetzungsfaktoren (absolut und relativ zueinander), wenn der vorgegebene Auslenkungsparameter verändert wird ? Welche Fehler ergeben sich für die Besetzungsfaktoren und den Wassergehalt der Verbindung unter Berücksichtigung des Fehlers im Auslenkungsparameter ?

Die Koordinationszahl für das Ca^{2+} -Kation ist zwischen sechs und sieben anzunehmen, wobei die Koordinationszahl sechs mit einer Gesamtzahl von 108, die Koordinationszahl sieben mit einer Gesamtzahl von 114 Sauerstoffatomen in der Elementarzelle korreliert. Als Orientierungshilfe für den Wert des isotropen Auslenkungsparameter können die Werte der äquivalenten Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome O3 und O4 (aus der Koordinations-sphäre der Calciumatome Ca1 und Ca2) dienen. Hieraus ergibt sich in grober Näherung ein Wert zwischen 0,65 und 0,85. Aus verschiedenen Rechnungen zu den Fragestellungen drei bis fünf (siehe hierzu Tab. 6-2) folgt schließlich, daß die Koordinationszahl sechs zu einer Gesamtzahl von 106,74 - 109,26 Sauerstoffatomen pro Formeleinheit führt und sich aus angenommenen Werten von 0,045 bis 0,050 für den isotropen Auslenkungsparameter ergibt. Dagegen geht die Koordinationszahl sieben mit einer Gesamtzahl von 112,74 - 115,26 Sauerstoffatomen pro Formeleinheit einher und resultiert aus vorgegebenen Werten von 0,065 bis 0,075 für den isotropen Auslenkungsparameter.

Gemäß dieser Überlegungen und Ergebnisse wurde den Atomen O5A - O7B für die weiteren Rechnungen der feste U_{iso} -Wert von $0,070 \cdot 10^{-4} \text{ pm}^2$ zugewiesen und die Strukturbestimmung mit einer Kristallgestaltoptimierung und nachfolgenden numerischen Absorptionskorrektur vervollständigt. Die hierbei erhaltenen kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome sind in den Tabellen 6-3 bis 6-5 wiedergegeben. Tabelle 6-6 enthält darüber hinaus die wichtigsten Abstände und Winkel in $\text{Ca}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 4,3(3) \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 6-1 : Besetzung der fehlgeordneten Sauerstofflagen bei vorgegebener Kopplung bzw. bei freier Verfeinerung des isotropen Auslenkungsparameters U_{iso} [10^{-4} pm²]

	Besetzung	U_{iso}	Besetzung	U_{iso}
O5A	0,61(9)	0,13(2)	0,7(1)	0,15(2)
O5B	0,39(9)	0,16(2)	0,5(1)	0,20(3)
O6A	0,63(7)	0,12(2)	0,8(1)	0,17(2)
O6B	0,37(7)	0,08(2)	0,38(9)	0,10(2)
O7A	0,24(3)	0,24(3)	0,47(7)	0,20(3)
O7B	0,16(2)	0,16(2)	0,42(6)	0,13(2)
$\Sigma(\text{O-Atome})$	126 \triangle KZ : 9		131,18 \triangle KZ : 10	

Tab. 6-2 : Abhängigkeit der Besetzung der fehlgeordneten Sauerstofflagen vom vorgegebenen, isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} [10^{-4} pm²]

U_{iso}	0,035	0,040	0,045	0,050	0,055	0,060	0,065
$\Sigma(\text{O-Atome})$	104,34	105,89	107,31	108,67	110,04	111,39	112,61
B E S E T Z U N G	O5A	0,41(2)	0,44(2)	0,46(2)	0,48(2)	0,50(2)	0,52(2)
	O5B	0,19(2)	0,20(2)	0,21(2)	0,22(2)	0,23(2)	0,23(2)
	O6A	0,42(2)	0,44(2)	0,46(2)	0,47(2)	0,49(2)	0,50(2)
	O6B	0,33(2)	0,34(2)	0,35(2)	0,36(2)	0,38(2)	0,39(2)
	O7A	0,21(2)	0,22(2)	0,22(2)	0,23(2)	0,24(2)	0,25(2)
	O7B	0,24(2)	0,25(2)	0,26(2)	0,27(2)	0,28(2)	0,29(2)
U_{iso}	0,070	0,075	0,080	0,085	0,090	0,095	0,100
$\Sigma(\text{O-Atome})$	113,87	114,99	116,27	117,33	118,26	119,37	120,33
B E S E T Z U N G	O5A	0,56(2)	0,58(2)	0,60(2)	0,62(2)	0,64(2)	0,65(2)
	O5B	0,25(2)	0,25(2)	0,26(2)	0,26(2)	0,27(2)	0,27(2)
	O6A	0,53(2)	0,55(2)	0,56(2)	0,57(2)	0,58(3)	0,60(3)
	O6B	0,41(2)	0,42(2)	0,43(2)	0,44(3)	0,44(3)	0,45(3)
	O7A	0,26(2)	0,27(2)	0,28(2)	0,29(2)	0,29(2)	0,30(2)
	O7B	0,31(2)	0,32(2)	0,33(2)	0,34(2)	0,35(2)	0,36(2)

Tab. 6-3 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: hexagonal
Raumgruppe	: R3c (Nr.161)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: a = 1274,3(1)
	: c = 4016,0(2)
Zahl der Formeleinheiten	: 18
Zellvolumen [10^6pm^3]	: 5647(2)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,164
Molmasse [g/mol]	: 407,44
Kristallfarbe	: hellrot
μ [mm^{-1}]	: 2,515
F (000)	: 3510
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 100 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 293(2)
Meßbereich	: $4,22^\circ < 2\theta < 48,00^\circ$
Indexbereich	: $-19 < h < 19$
	: $-18 < k < 19$
	: $-59 < l < 60$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol,C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F^2 -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 15518
davon symmetrieunabhängig	: 1983
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 1228
Parameter	: 125
Restelektronendichte	: 0,485 / -0,699
Absoluter Strukturfaktor	: -0,2 (2)
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,1840 ; 0,0991
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0491 ; 0,1147
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0778 ; 0,1245
Goodness-of-fit	: 0,876

Tab. 6-4 : Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten bzw. isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} und U_{iso} [10^{-4} pm²]

	x / a	y / b	z / c	Besetzung	U_{eq} / U_{iso}
Ca1	0	0	0,7688(1)		0,061(1)
Ca2	0	0	0,67885(9)		0,053(1)
Ca3	0	0	0,4212(1)		0,080(2)
Ru	0,8226(1)	0,64574(8)	0,05726(4)		0,052(3)
Cl1	0,6720(4)	0,5779(4)	0,09938(9)		0,070(1)
Cl2	0,9732(4)	0,6926(4)	0,09798(9)		0,067(1)
Cl3	0,6681(4)	0,5808(4)	0,01675(9)		0,073(1)
Cl4	0,9726(4)	0,6941(3)	0,01553(9)		0,071(1)
N	0,842(1)	0,7852(9)	0,0564(3)		0,062(3)
O1	0,8524(9)	0,880(1)	0,0556(3)		0,083(3)
O2	0,7907(7)	0,4741(8)	0,0569(2)		0,052(2)
O3	0,5370(9)	0,3439(9)	0,9693(2)		0,066(3)
O4	0,532(1)	0,338(1)	0,1459(2)		0,082(4)
O5A	0,391(2)	0,560(2)	0,1314(4)	0,56(2)	0,070
O5B	0,280(4)	0,506(4)	0,1299(9)	0,25(2)	0,070
O6A	0,183(2)	0,648(2)	0,0471(4)	0,53(2)	0,070
O6B	0,146(2)	0,571(3)	0,0537(6)	0,41(2)	0,070
O7A	0,194(4)	0,452(4)	0,104(1)	0,26(2)	0,070
O7B	0,185(3)	0,442(3)	0,0799(9)	0,31(2)	0,070

Mit Ausnahme der Calciumatome, welche eine 6a-Lage belegen, besetzen die übrigen Atome die allgemeine Wyckoff-Position 18b. Es gilt : $U_{eq} = 1/3 [U_{33} + 4/3 (U_{11} + U_{22} - U_{12})]$ [36]

Tab. 6-5 : Koeffizienten der anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^{-4} pm²]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	0,066(2)	0,066(2)	0,050(2)	0,0328(9)	0,000	0,000
Ca2	0,058(2)	0,058(2)	0,044(2)	0,0290(8)	0,000	0,000
Ca3	0,082(2)	0,082(2)	0,077(4)	0,041(1)	0,000	0,000
Ru	0,0567(1)	0,0475(6)	0,0522(5)	0,0270(6)	-0,0024(5)	-0,0029(5)
Cl1	0,070(2)	0,072(3)	0,066(2)	0,036(2)	0,012(2)	-0,003(2)
Cl2	0,063(2)	0,073(3)	0,068(3)	0,030(2)	-0,013(2)	-0,005(2)
Cl3	0,077(3)	0,081(3)	0,067(2)	0,044(2)	-0,023(2)	-0,012(2)
Cl4	0,072(3)	0,062(2)	0,068(3)	0,026(2)	0,010(2)	0,001(2)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N	0,074(8)	0,017(6)	0,091(8)	0,019(5)	0,004(7)	−0,001(6)
O1	0,069(8)	0,064(7)	0,114(8)	0,032(6)	−0,005(7)	−0,007(7)
O2	0,054(6)	0,062(6)	0,045(4)	0,033(5)	−0,012(4)	−0,011(5)
O3	0,062(6)	0,074(7)	0,068(7)	0,039(5)	−0,014(5)	0,004(5)
O4	0,073(8)	0,110(9)	0,060(7)	0,043(7)	0,011(5)	0,002(6)

Tab. 6-6 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

Ru-Cl1	237,4(4)	O7A...Cl2	317,7	O2-Ca1-O2	72,5(3)	3x
Ru-Cl2	236,0(4)	O7B...Cl1	318,8	O2-Ca1-Cl1	63,9(2)	3x
Ru-Cl3	236,2(4)	O7B...Cl2	323,2	O2-Ca1-Cl1	73,2(2)	3x
Ru-Cl4	237,9(4)			O2-Ca1-Cl1	130,6(2)	3x
Ru-O2	201,5(9)	Ca1-O4	248(1)	O4-Ca1-O2	92,4(3)	3x
Ru-N	167(1)	Ca1-O2	248,5(9)	O4-Ca1-O2	144,5(3)	3x
N-O1	115(1)	Ca1-Cl1	308,5(4)	O4-Ca1-O2	134,3(4)	3x
		Ca2-O3	243,6(9)	O4-Ca1-O4	75,2(4)	3x
Cl1-Ru-Cl2	90,3(2)	Ca2-O2	247,2(9)	O4-Ca1-Cl1	70,5(3)	3x
Cl1-Ru-Cl3	89,0(2)	Ca2-Cl3	315,0(4)	O4-Ca1-Cl1	71,4(3)	3x
Cl1-Ru-Cl4	174,1(1)	Ca3-O5A	240(3)	O4-Ca1-Cl1	136,9(3)	3x
Cl2-Ru-Cl3	174,9(1)	Ca3-O5B	248(4)	Cl1-Ca1-Cl1	119,87(1)	3x
Cl2-Ru-Cl4	88,7(1)	Ca3-O6A	244(2)			
Cl3-Ru-Cl4	91,5(2)	Ca3-O6B	248(2)	O2-Ca2-O2	73,0(3)	3x
O2-Ru-Cl1	85,5(3)	Ca3-O7A	249(4)	O2-Ca2-O3	92,0(3)	3x
O2-Ru-Cl2	88,6(3)	Ca3-O7B	240(3)	O2-Ca2-O3	132,8(3)	3x
O2-Ru-Cl3	86,3(3)			O2-Ca2-O3	145,8(3)	3x
O2-Ru-Cl4	88,7(3)	Ru-Cl1-Ca1	89,9(1)	O2-Ca2-Cl3	63,2(2)	3x
N-Ru-O2	176,9(5)	Ru-Cl3-Ca2	88,7(1)	O2-Ca2-Cl3	71,6(2)	3x
N-Ru-Cl1	93,7(4)	Ru-O2-Ca2	120,1(4)	O2-Ca2-Cl3	129,7(3)	3x
N-Ru-Cl2	94,4(5)	Ru-O2-Ca1	119,3(4)	O3-Ca2-O3	75,6(4)	3x
N-Ru-Cl3	90,7(5)	Ca1-O2-Ca1	93,6(3)	O3-Ca2-Cl3	69,5(2)	3x
N-Ru-Cl4	92,2(4)	O5A...O5B	122(4)	O3-Ca2-Cl3	74,2(3)	3x
O1-N-Ru	178(1)	O6A...O6B	89(3)	O3-Ca2-Cl3	138,3(3)	3x
		O7A...O7B	98(4)	Cl3-Ca2-Cl3	119,66(2)	3x
O5B...Cl2	331,4	Ca1...Ca2	361,3(5)			
O5B...Cl4	328,1	Ca1...Ru	389,1(7)			
O6A...Cl4	327,5	Ca2...Ru	389,4(7)			
O7A...Cl1	319,1					

O5A-Ca3-O5A	78(1)	3x	O5B-Ca3-O7B	54(1)	3x
O5A-Ca3-O5B	28(1)	3x	O5B-Ca3-O7B	101(1)	3x
O5A-Ca3-O5B	57(1)	3x	O5B-Ca3-O7B	131(1)	3x
O5A-Ca3-O5B	91(1)	3x	O6A-Ca3-O6A	80(1)	3x
O5A-Ca3-O6A	87(1)	3x	O6A-Ca3-O6B	21(1)	3x
O5A-Ca3-O6A	128(1)	3x	O6A-Ca3-O6B	72(1)	3x
O5A-Ca3-O6A	146(1)	3x	O6A-Ca3-O6B	97(1)	3x
O5A-Ca3-O6B	78(1)	3x	O6A-Ca3-O7A	72(1)	3x
O5A-Ca3-O6B	126(1)	3x	O6A-Ca3-O7A	88(1)	3x
O5A-Ca3-O6B	141(1)	3x	O6A-Ca3-O7A	151(1)	3x
O5A-Ca3-O7A	56(1)	3x	O6A-Ca3-O7B	72(1)	3x
O5A-Ca3-O7A	121(1)	3x	O6A-Ca3-O7B	74(1)	3x
O5A-Ca3-O7B	74(1)	3x	O6A-Ca3-O7B	129(1)	3x
O5A-Ca3-O7B	75(1)	3x	O6B-Ca3-O6B	92(1)	3x
O5A-Ca3-O7B	144(1)	3x	O6B-Ca3-O7A	68(1)	3x
O5B-Ca3-O5B	77(1)	3x	O6B-Ca3-O7A	83(1)	3x
O5B-Ca3-O6A	88(1)	3x	O6B-Ca3-O7A	159(1)	3x
O5B-Ca3-O6A	120(1)	3x	O6B-Ca3-O7B	52(1)	3x
O5B-Ca3-O6A	155(1)	3x	O6B-Ca3-O7B	71(1)	3x
O5B-Ca3-O6B	89(1)	3x	O6B-Ca3-O7B	138(1)	3x
O5B-Ca3-O6B	100(1)	3x	O7A-Ca3-O7A	113(1)	3x
O5B-Ca3-O6B	168(1)	3x	O7A-Ca3-O7B	23(1)	3x
O5B-Ca3-O7A	33(1)	3x	O7A-Ca3-O7B	120(1)	3x
O5B-Ca3-O7A	86(1)	3x	O7A-Ca3-O7B	122(1)	3x
O5B-Ca3-O7A	112(1)	3x	O7B-Ca3-O7B	119(1)	3x

6.2 Beschreibung der Kristallstruktur

Ca[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 4,3(3) H₂O kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe R3c im hexagonalem Kristallsystem. Die Elementarzelle hat ein Volumen von 5647(2) · 10⁶ pm³, ist durch die Gitterkonstanten a = 1274,3(1) pm und c = 4016,0(2) pm gegeben und beinhaltet 18 Formeleinheiten. Die Kristallstruktur des Calciumkomplexes entspricht dabei in weiten Bereichen der Struktur der im vorangegangenen Kapitel besprochenen und formal sehr ähnlichen Strontiumverbindung Sr[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 5 H₂O (Tab. 5-1 bis 5-3 und 6-1 bis 6-4).

Der strukturelle Unterschied zwischen den beiden Salzen besteht in der Koordination des dem Strontiumion Sr³ entsprechenden Calciumkations Ca³ und damit im Wassergehalt der beiden Verbindungen.

Während im Strontiumkomplex neun Hydratwassermoleküle auf drei unterschiedlichen Sauerstofflagen das Erdalkalikation umgeben, ist die Anzahl der Solvensmoleküle um das analoge Calciumion nicht eindeutig definiert. Da alle drei kristallographisch unterscheidbaren Sauerstofflagen eine ausgeprägte Fehlordnung aufweisen, ergeben sich für die Wasserliganden achtzehn mögliche Positionen (Abb.6-1). Hierbei bleibt das Koordinationsmuster eines dreifach überkappten trigonalen Prismas im Prinzip erhalten, wenngleich die Polyedergestalt nicht mehr so deutlich zu erkennen ist. Die Lagen der Sauerstoffatome um das $\text{Ca}3$ -Kation sind jedoch zum Teil erheblich unterbesetzt. Hierbei weisen die Sauerstoffatome O6 die höchste, die O7-Atome dagegen die niedrigste Besetzung auf. Die Unterbesetzung korreliert mit der Tatsache, daß aufgrund des kleineren Ionenradius für das Calciumkation in der Regel die Koordinationszahlen sechs und sieben gefunden werden, eine Neunfach-Koordination des Calciums jedoch ausgesprochen ungünstig ist. Aufgrund der Fehlbesetzung der Sauerstoffatome und des kleineren Ionenradius ist die Ausbildung eines gegenüber der Strontiumverbindung modifizierten Wasserstoffbrückensystems zu erwarten. In Analogie zum Strontiumsalz werden auch hier wieder die Abstände zwischen den Donor- und Akzeptor-Atomen zur Definition potentieller O-H...O- und O-H...Cl-Brücken herangezogen. Im Gegen-

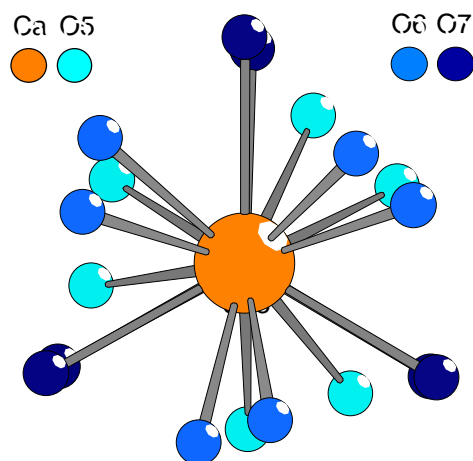


Abb. 6-1 : Koordination des $\text{Ca}3$ -Ions in $\text{Ca}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})] \cdot 4,3(3) \text{H}_2\text{O}$

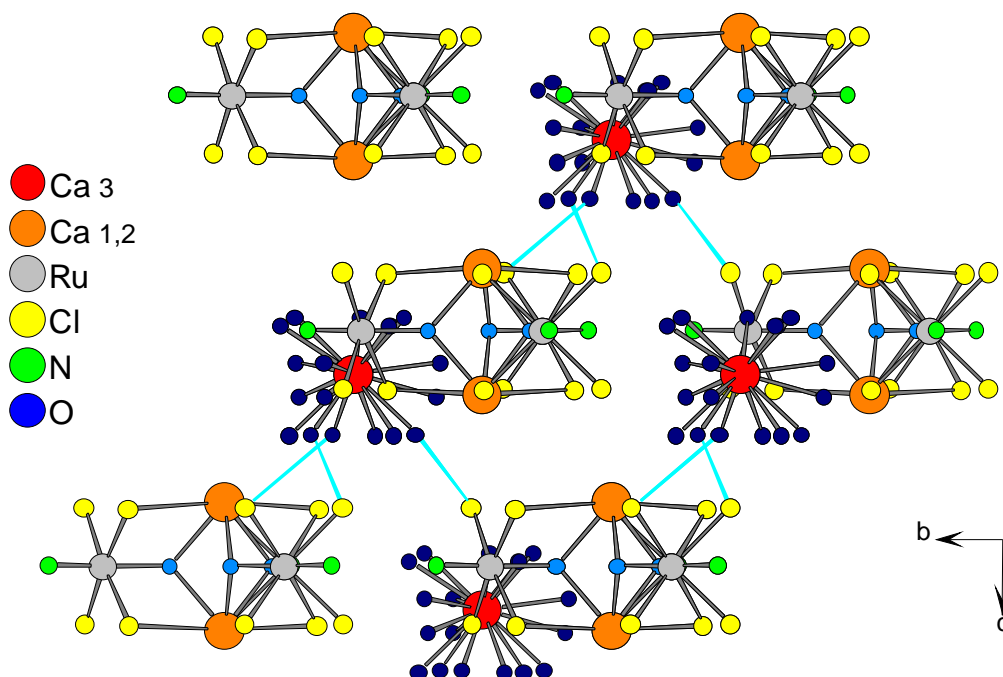


Abb. 6-2 : Potentielle O-H...Cl-Brücken zwischen hydratisierten $\text{Ca}3$ -Ionen und fünfkernigen Einheiten. Die Sauerstoffatome O1, O3 und O4 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

satz zur Strontiumverbindung findet man in Ca[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 4,3(3) H₂O keine O-H···O-Wasserstoffbrücken. Zwar existieren mit O4/O6A und O4/O6B zwei Sauerstoffpaare, die theoretisch { (Ca(H₂O)_{3,2})[Ru(NO)Cl₄(OH)]₃ }²⁻-Anionen und zugeordnete [Ca(H₂O)_x]²⁺-Kationen verbinden, jedoch sind ihre Abstände zueinander mit 318,2 und 317,3 pm deutlich zu lang, um einer bindenden O-H···O-Wechselwirkung zu entsprechen. Anders als in der Strontiumverbindung existiert im Calciumsalz jedoch mit O5B/Cl4 ein Sauerstoff-Chlor-Paar, das im Abstand von 328,1 pm schichtübergreifend fünfkernige Einheiten und Ca₃-Polyeder miteinander verknüpfen kann (Abb.6-2). Dagegen ist im Calciumsalz die in der Strontiumverbindung vorhandene Möglichkeit zur Ausbildung von O-H···Cl-Brücken zwischen den { (Ca(H₂O)_{3,2})[Ru(NO)Cl₄(OH)]₃ }²⁻-Komplexen benachbarter Schichten nicht gegeben. Auch das mögliche O-H···Cl-Brückensystem innerhalb der ABCA`B`C`-Schichten ist im Calciumsalz modifiziert (Abb.6-3). Zwar haben die in der Strontiumverbindung gefundenen Sauer-

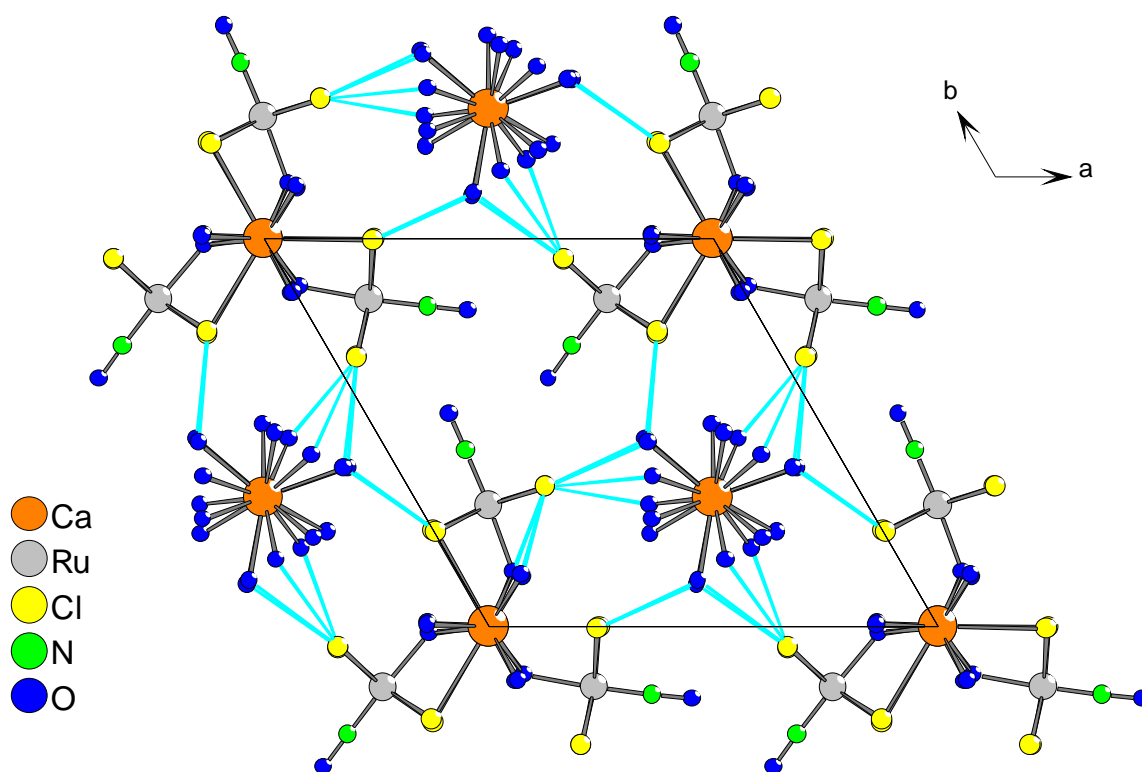


Abb. 6-3 : Mögliches O-H···Cl-Brückensystem zwischen den fünf-kernigen Komplexen

stoff-Chlor-Paare O7/Cl1 und O7/Cl2 in der Calciumverbindung mit O7A/Cl1, und O7B/Cl1, O7A/Cl2 und O7B/Cl2 im Abstand von 317,7 bis 323,2 pm ihre Analoga und unterstreichen somit auch in dieser Hinsicht die strukturelle Verwandtschaft der beiden Komplexverbindungen, jedoch liegen im Calciumsalz darüber hinaus mit 331,4 pm (O5B/Cl2) und 327,5 pm (O6A/Cl4) zwei weitere Donor-Akzeptor-Paare vor, deren Abstände zueinander im charakteristischen Bereich für O-H···Cl-Brückenbindungen liegen.

7 $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$

Barium-tetrachlorohydroxynitrosylruthenat(III)-dihydrat

7.1 Darstellung

Zur Darstellung von $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ wurden einer auf ca. 80° C erwärmten Lösung von 2,5 mmol $H_2[Ru(NO)Cl_5]$ in 50 ml Wasser unter Rühren portionsweise 0,38 g (2 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat zugesetzt. Die Mischung wurde bis zur vollständigen Lösung des Hydroxids gerührt und bei 130° C Sandbadtemperatur auf ca. 10 ml eingeeengt.

Die tiefrote Lösung wurde anschließend bei Zimmertemperatur und unter normaler Raum-atmosphäre zur Kristallisation stehen gelassen. Nach ca. fünf Tagen wurden erste dunkelrote Kristalle von unregelmäßigem Wuchs entdeckt, die sich durch eine geringe Empfindlichkeit gegen äußeren Druck sowie eine hohe Luftbeständigkeit auszeichneten. Neben dieser deprotonierten Verbindung wurden in der Mutterlösung auch Kristalle der Zusammensetzung $Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$ gefunden, deren Entstehung ebenfalls auf einen Ligandenaustausch im komplexen Ruthenatanion zurückzuführen ist und die im folgende Kapitel beschrieben werden.

7.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Die Aufklärung der Kristallstruktur von $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ erfolgte auch hier anhand eines geeigneten Kristalls, welcher direkt der wäßrigen Mutterlösung entnommen und anschließend bei 293(2) K auf einem IPDS-Einkristalldiffraktometer der Firma STOE vermessen wurde. Bei der Betrachtung des aus der Messung erhaltenen Datensatzes zeigte eine Analyse des reziproken Gitters jedoch das Vorliegen zweier Individuen. Jedoch gelang es, die Reflexe der beiden Kristallite rechnerisch zu separieren und anhand des Intensitätsdatensatzes eines Individuums die Strukturbestimmung durchzuführen. Hierzu wurden im ersten Schritt die Lage der Rutheniumatome bestimmt und in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der leichten Elemente ermittelt. Nach einer anisotropen Verfeinerung der atomaren Auslenkungsparameter sowie einer Optimierung der Kristallgestalt erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur.

Die Tabellen 7-1 und 4-2 enthalten die aus der Strukturbestimmung resultierenden kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome. Die wichtigsten Abstands- und Winkelbeziehungen in $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ sind in Tabelle 7-3 wiedergegeben.

Tab. 7-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: monoklin
Raumgruppe	: $P2_1/m$ (Nr.11)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: $a = 862,1(1)$
	: $b = 681,53(9)$ $\beta = 105,07(2)$
	: $c = 1003,8(2)$
Zahl der Formeleinheiten	: 2
Zellvolumen [10^6 pm^3]	: 569,5(2)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,908
Molmasse [g/mol]	: 463,25
Kristallfarbe	: dunkelrot
μ [mm^{-1}]	: 5,912
F (000)	: 458
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 100 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 293(2)
Meßbereich	: $5,56^\circ < 2\theta < 56,30^\circ$
Indexbereich	: $-9 < h < 9$
	: $-8 < k < 8$
	: $-13 < l < 13$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol,C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F^2 -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 2924
davon symmetrieunabhängig	: 933
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 688
Parameter	: 67
Restelektronendichte	: 0,735 / -0,869
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,0476 ; 0,0515
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0332 ; 0,0697
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0544 ; 0,0738
Goodness-of-fit	: 1,057

Tab 7-2 : Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten und anisotropen Auslenkungsparameter U_{eq} und U_{ij} [10^{-4} pm^2]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq}		
Ba	0,16181(8)	0,2500	0,18278(7)	0,0263(2)		
Ru	0,69244(9)	0,2500	0,29530(8)	0,0140(2)		
Cl1	0,4925(2)	0,0063(2)	0,2742(3)	0,0291(5)		
Cl2	0,8888(2)	0,0095(2)	0,2886(3)	0,0274(5)		
Cl3	0,1215(4)	0,7500	0,0791(3)	0,0374(7)		
N	0,736(1)	0,2500	0,473(1)	0,027(2)		
O1	0,767(1)	0,2500	0,5912(9)	0,050(2)		
O2	0,6336(9)	0,2500	0,0824(8)	0,042(2)		
O3	0,246(1)	0,2500	0,4652(8)	0,034(2)		
O4	0,3171(9)	0,2500	0,9640(9)	0,031(2)		
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0,0147(4)	0,0454(4)	0,0184(3)	0,000	0,0033(2)	0,000
Ru	0,0142(4)	0,0135(3)	0,0142(4)	0,000	0,0038(3)	0,000
Cl1	0,020(1)	0,0193(8)	0,046(1)	-0,004(1)	0,006(1)	0,001(1)
Cl2	0,021(1)	0,0185(8)	0,0434(1)	0,005(1)	0,011(1)	-0,002(1)
Cl3	0,020(2)	0,075(2)	0,017(2)	0,000	0,004(1)	0,000
N	0,021(5)	0,029(4)	0,034(6)	0,000	0,013(5)	0,000
O1	0,064(7)	0,075(6)	0,008(4)	0,000	0,003(4)	0,000
O2	0,018(4)	0,099(7)	0,009(4)	0,000	0,005(3)	0,000
O3	0,033(5)	0,049(5)	0,019(4)	0,000	0,004(4)	0,000
O4	0,025(5)	0,047(4)	0,024(5)	0,000	0,011(4)	0,000

Die Chloratome Cl1 und Cl2 besetzen die allgemeine Wyckofflage 4f, die übrigen Atome nehmen die spezielle Lage 2e ein. Es gilt : $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [36]

Tab. 7-3 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

Ru-Cl1	236,4(2)	Ba-O3	273,7(8)	Ba-Cl3	355,4(1)
Ru-Cl2	237,0(2)	Ba-O4	285,4(8)		
Ru-O2	206,5(8)	Ba-Cl1	322,0(2) 2x	O2...O4	267,8
Ru-N	173(1)	Ba-Cl2	326,4(2) 2x	O2...Cl3	297,7
N-O1	114(1)	Ba-Cl3	308,8(3)	O4...Cl2	322,0

Cl1-Ru-Cl1	89,3(1)	O3-Ba-O4	138,3(2)		Cl1-Ba-Cl1	62,11(6)
Cl1-Ru-Cl2	91,2(1)	O3-Ba-Cl1	74,3(2)	2x	Cl1-Ba-Cl2	107,94(5) 2x
Cl1-Ru-Cl2	173,4(1)	O3-Ba-Cl2	71,5(2)	2x	Cl1-Ba-Cl2	145,70(7) 2x
Cl2-Ru-Cl2	87,5(1)	O3-Ba-Cl3	106,42(5)	2x	Cl1-Ba-Cl3	66,47(6) 2x
O2-Ru-Cl1	86,0(2)	O3-Ba-Cl3	145,0(2)	2x	Cl1-Ba-Cl3	126,16(6) 2x
O2-Ru-Cl2	87,5(2)	O4-Ba-Cl1	70,2(1)	2x	Cl1-Ba-Cl3	133,49(6) 2x
N-Ru-Cl1	92,9(2)	O4-Ba-Cl2	140,6(1)	2x	Cl2-Ba-Cl2	60,29(6)
N-Ru-Cl2	93,7(2)	O4-Ba-Cl3	76,7(2)	2x	Cl2-Ba-Cl3	65,79(6) 2x
N-Ru-O2	178,4(4)	O4-Ba-Cl3	78,72(6)		Cl2-Ba-Cl3	78,43(7) 2x
Ru-N-O1	179,1(9)	Ba-Cl3-Ba	104,17(5)		Cl2-Ba-Cl3	123,57(6) 2x
Ru-Cl1-Ba	103,54(6)	Ba-Cl3-Ba	147,0(1)		Cl3-Ba-Cl3	75,83(5) 2x
Ru-Cl2-Ba	104,04(6)				Cl3-Ba-Cl3	147,0(1)

7.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ kristallisiert mit primitiv-monoklinem Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$ und besitzt damit eine vollkommen andere Struktur als die in den Kapiteln fünf und sechs ausführlich diskutierten homologen Verbindungen $Ca[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot X H_2O$ und $Sr[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 5 H_2O$. Die Elementarzelle beinhaltet bei einem Volumen von $569,5(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ zwei Formeleinheiten sowie eine Barium- und eine Rutheniumlage und ist definiert durch die Gitterkonstanten $a = 862,1(1) \text{ pm}$, $b = 681,5(1) \text{ pm}$, $c = 1003,8(2) \text{ pm}$ und $\beta = 105,07(2)^\circ$. Mit Ausnahme der Chloratome Cl1 und Cl2, die allgemeine 4f-Lagen einnehmen, besetzen alle übrigen Atome spezielle 2e-Wyckoffpositionen.

In der vorliegenden Verbindung ist das Rutheniumatom von vier Chloratomen, einem Nitro-

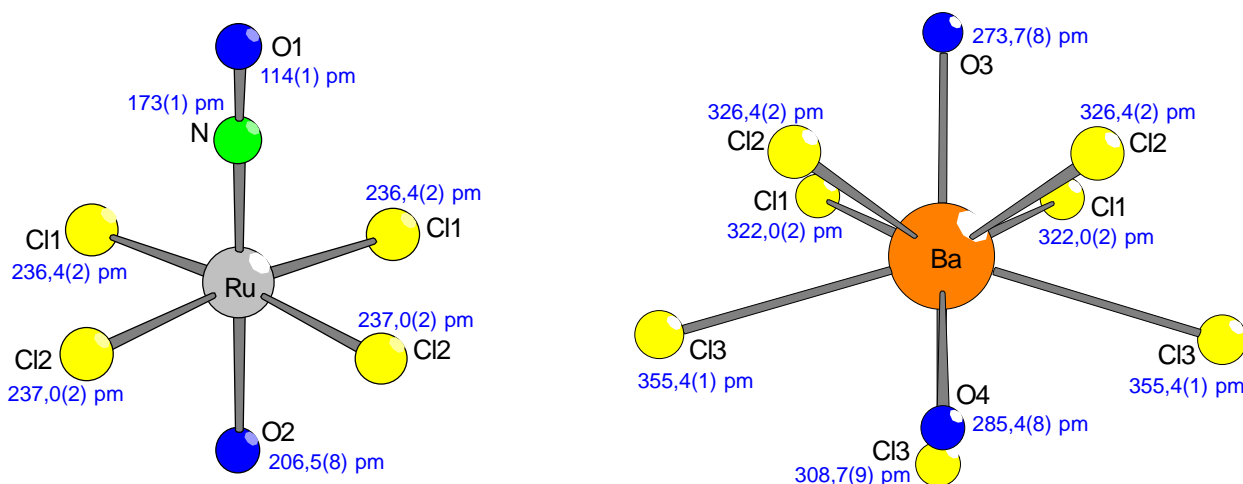


Abb. 7-1 : $[Ru(NO)Cl_4]^{2-}$ -Oktaeder und dreifach überkapptes trigonales $[Ba(H_2O)Cl_4]^{2+}$ -Prisma

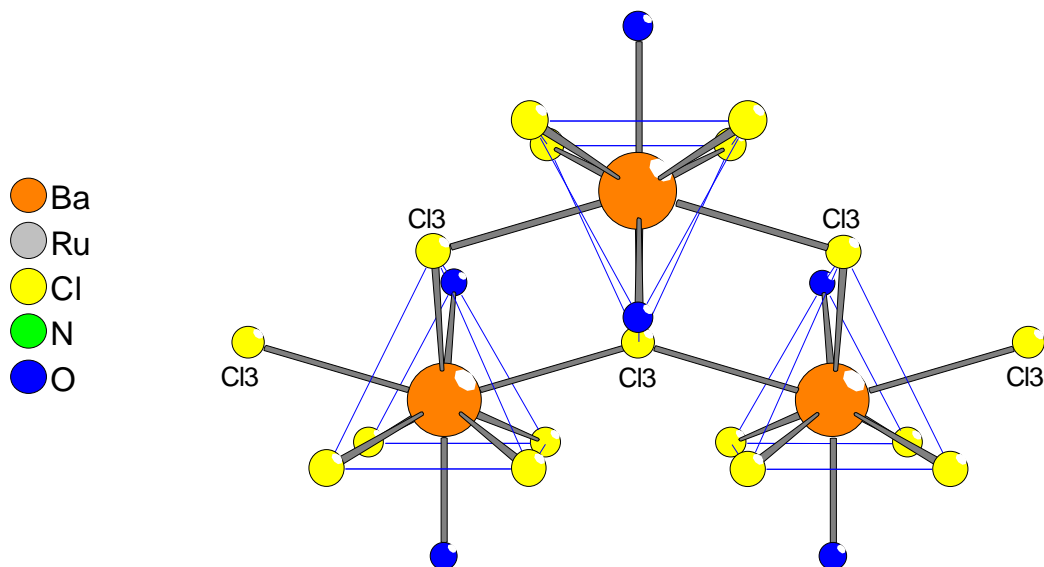


Abb. 7-2 : Verknüpfung der dreifach überkappten trigonalen $[Ba(H_2O)_2Cl_7]^{2+}$ -Prismen

sylliganden und einer Hydroxidgruppe koordiniert. Hierbei sind jedoch nur zwei Chlorlagen kristallographisch unterscheidbar. Die sechs Liganden umgeben das Zentralatom in oktaedrischer Anordnung, wobei die OH-Gruppe und der NO-Ligand Positionen in trans-Stellung zueinander besetzen (Abb.7-1). Das Erdalkaliumion wird von zwei Hydratwassermolekülen und sieben Chlorliganden koordiniert, die sich in Gestalt eines dreifach überkappten trigonalen Prismas um das Kation anordnen. Dabei nehmen die Chloratome, die sich auf drei unterscheidbare Lagen zurückführen lassen, die Positionen von fünf Prismenecken und zwei Kappen ein. Die beiden unterschiedlichen Sauerstoffatome bilden dagegen die verbleibende Kappe sowie eine Ecke der gegenüberliegenden Prismenkante (Abb.7-1).

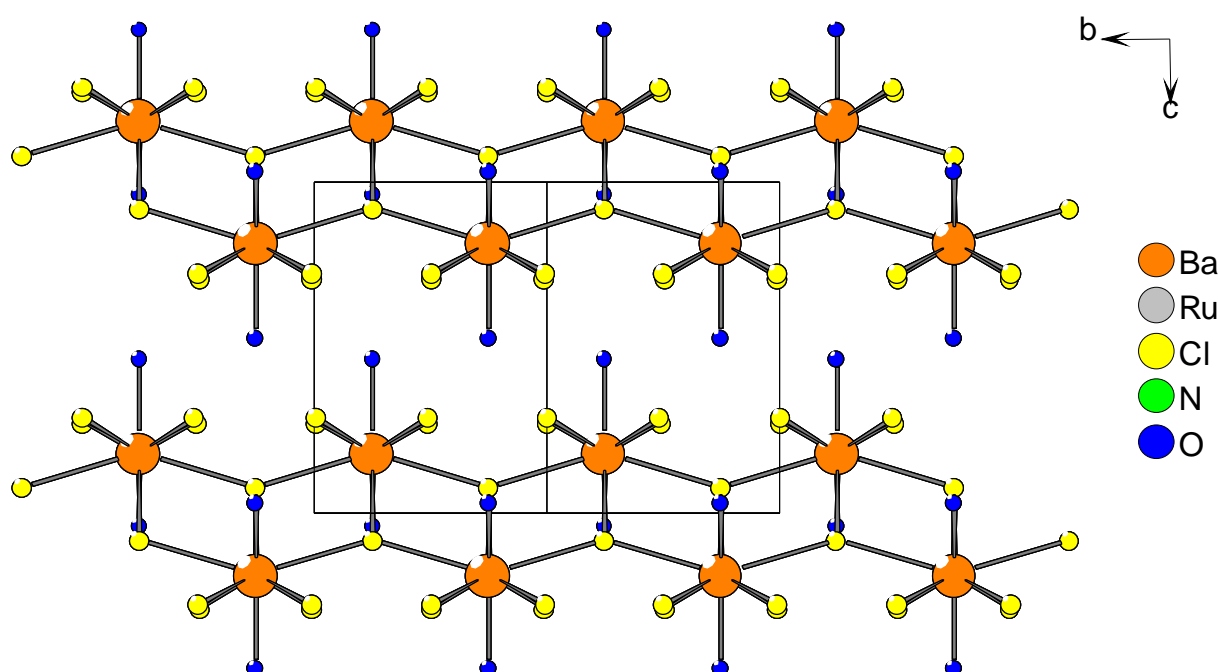


Abb. 7-3 : Verknüpfung der $[Ba(H_2O)_2Cl_7]^{2+}$ -Polyeder zu leiterartigen $1[Ba(H_2O)_2Cl_7]^{2+}$ -Strängen.

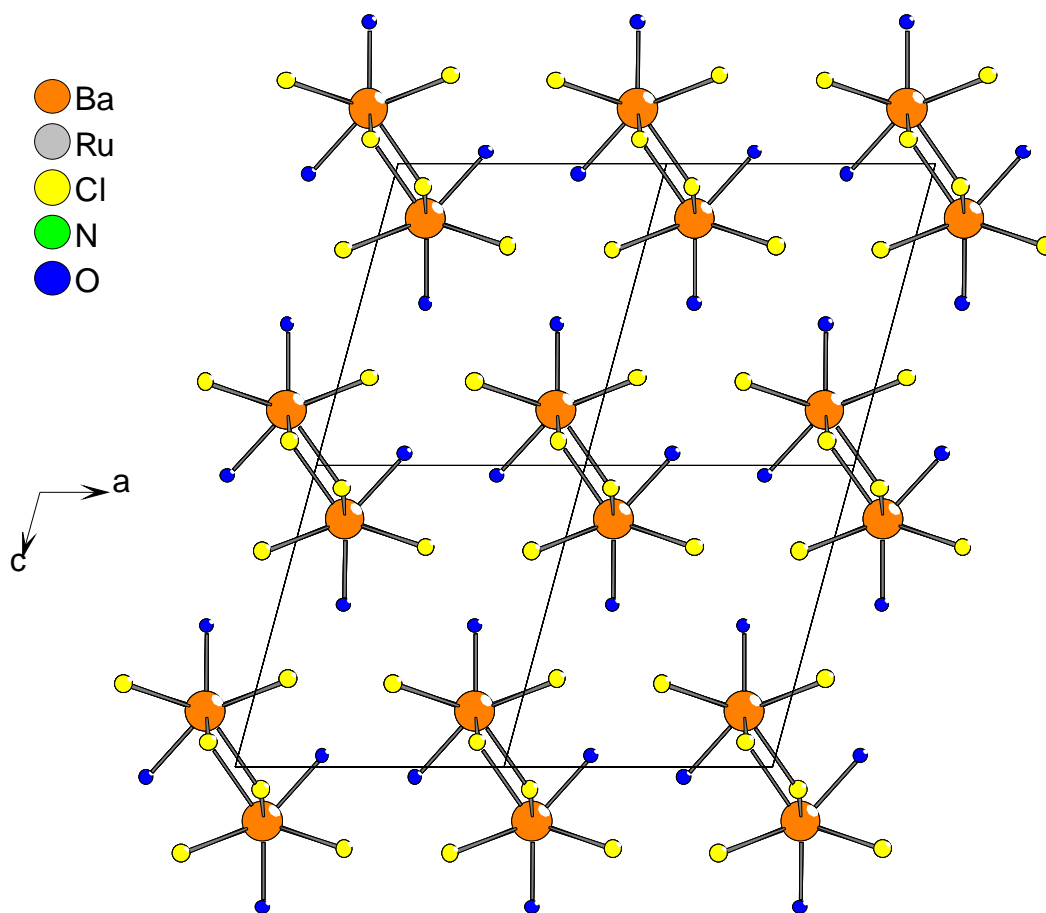


Abb. 7-4 : Orientierung der leiterartigen Stränge zueinander.

Während das $[Ru(NO)Cl_4(OH)]^{2-}$ -Oktaeder mit Cl-Ru-X Winkeln ($X = Cl, N, O$) von $86,0(2)^\circ$ bis $93,7(2)^\circ$ nur eine geringe Deformation aufweist und mit Abständen von 236,4(2) und 237,0(2) pm für Ruthenium-Chlor, 206,5(8) pm für Ruthenium-Sauerstoff und 173(1) pm für Ruthenium-Stickstoff Werte im üblichen Bereich aufweist, zeigt die Geometrie des $[Ba(H_2O)_2Cl_7]^{5-}$ -Anions eine deutliche Verzerrung, die mit einer großen Varianz von 308,8(3) bis 355,4(1) pm in den Barium-Chlor-Bindungs-längen einhergeht. Die Ursache hierfür ist vor

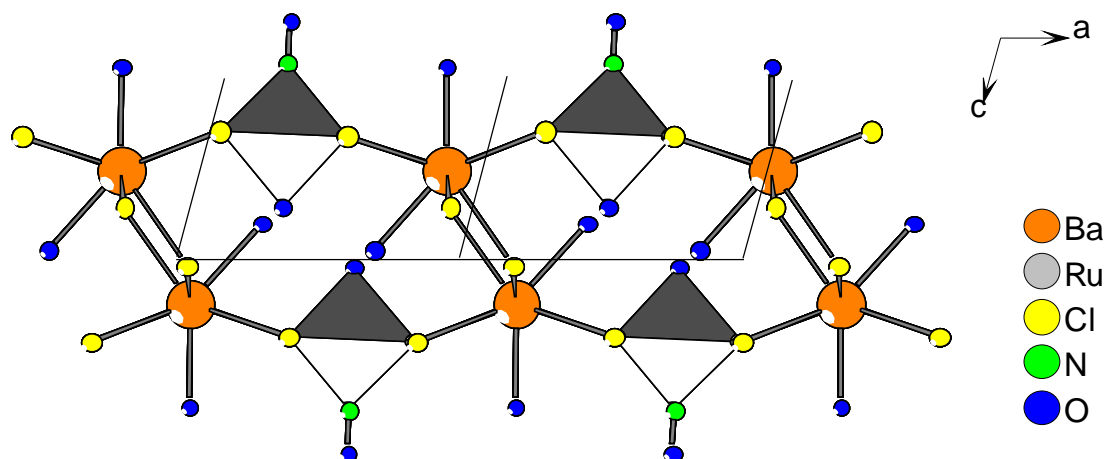


Abb. 7-5 : Vernetzung der einzelnen Ba/Cl3-Stränge parallel [100]

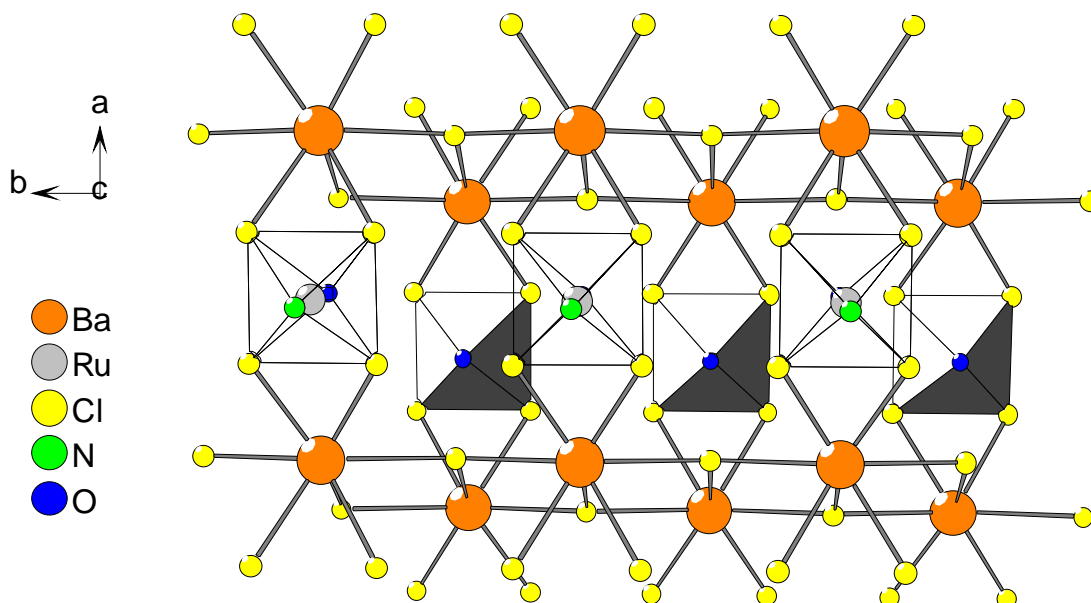


Abb. 7-6 : Vernetzung der Ba/Cl₃-Stränge zu Schichten parallel (001)

allein in der Verknüpfung der Bariumpolyeder zu suchen. So findet man in der Gesamtstruktur eine Verknüpfung der dreifach überkappten trigonalen $[Sr(H_2O)_2Cl_7]_5^-$ -Prismen über die beiden kappenbildenden Chloratome Cl₃ zu Zickzackketten in Richtung [010]. Zusätzlich sind je zwei parallele Ketten über das dritte Cl₃-Atom miteinander zu Doppelsträngen verknüpft (Abb.7-2). Bariumkationen und Cl₃-Atome bilden dabei eine verzerrte Leiterstruktur, wie in Abbildung 7-3 zu erkennen ist. Die Ba/Cl₃-Doppelstränge ordnen sich im Kristallgitter nach

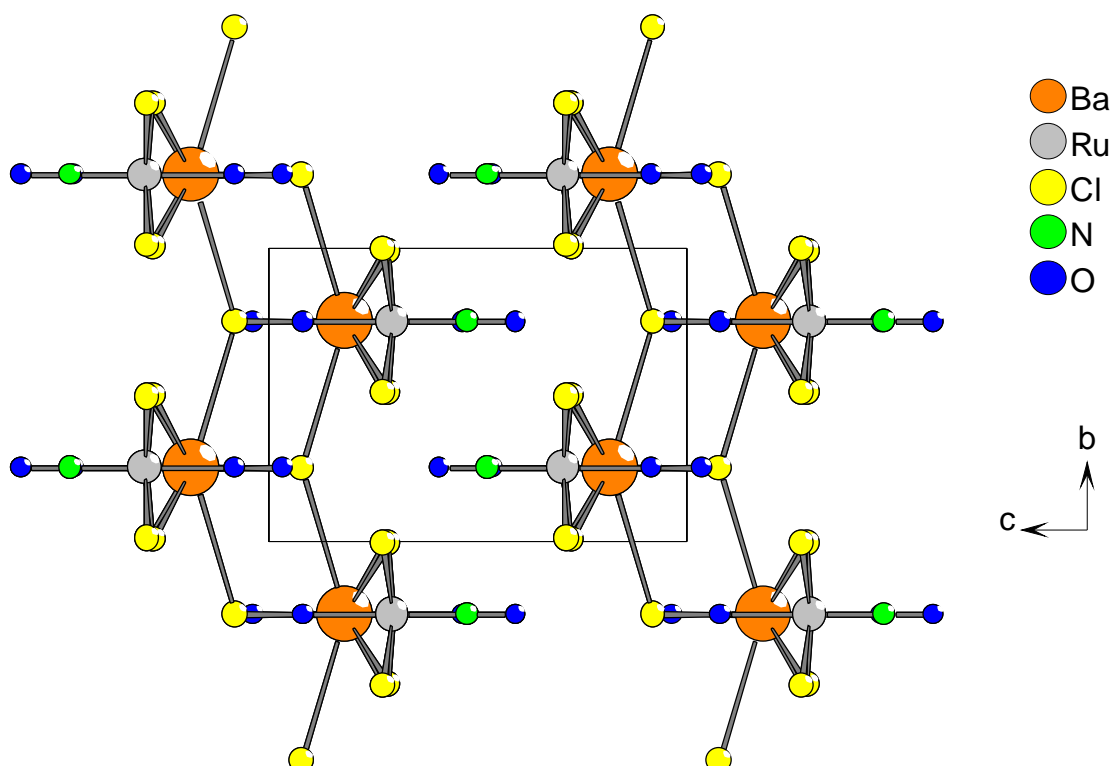


Abb. 7-7 : Projektion der Elementarzelle von $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ auf (100).

dem Motiv einer hexagonalen Stabpackung an, die kurze Leiterachse verläuft dabei parallel $[101]$ (Abb.7-4). Der Einbau der $[Ru(NO)Cl_4(OH)]^{2-}$ -Ionen in diese Kettenstruktur bewirkt eine Vernetzung der Doppelstränge entlang der a -Achse und führt so zu gewellten Schichten parallel (001) (Abb.7-5). Die Rutheniumatome sind dabei durch alle vier Chlorliganden mit den Bariumkationen verbunden und die Verknüpfung benachbarter Stränge erfolgt über gegenüberliegende $Cl1/Cl2$ -Kanten des $[Ru(NO)Cl_4(OH)]^{2-}$ -Oktaeders (Abb.7-6). Abbildung 7-7 zeigt deutlich, daß sich die Ruthenatpolyeder einer Schicht darüber hinaus in alternierender Abfolge zu beiden Seiten aus dieser Schicht herausheben. Betrachtet man unter Berücksichtigung der beschriebenen Polyederverknüpfung die Bindungsverhältnisse im $[Ba(H_2O)_2Cl_7]^{5-}$ -Kation, so erklärt die Verknüpfung der Bariumpolyeder in Richtung $[010]$ die Aufweitung des $Cl3-Ba-Cl3$ -Winkels zwischen den kappenbildenden Chloratomen $Cl3$ auf

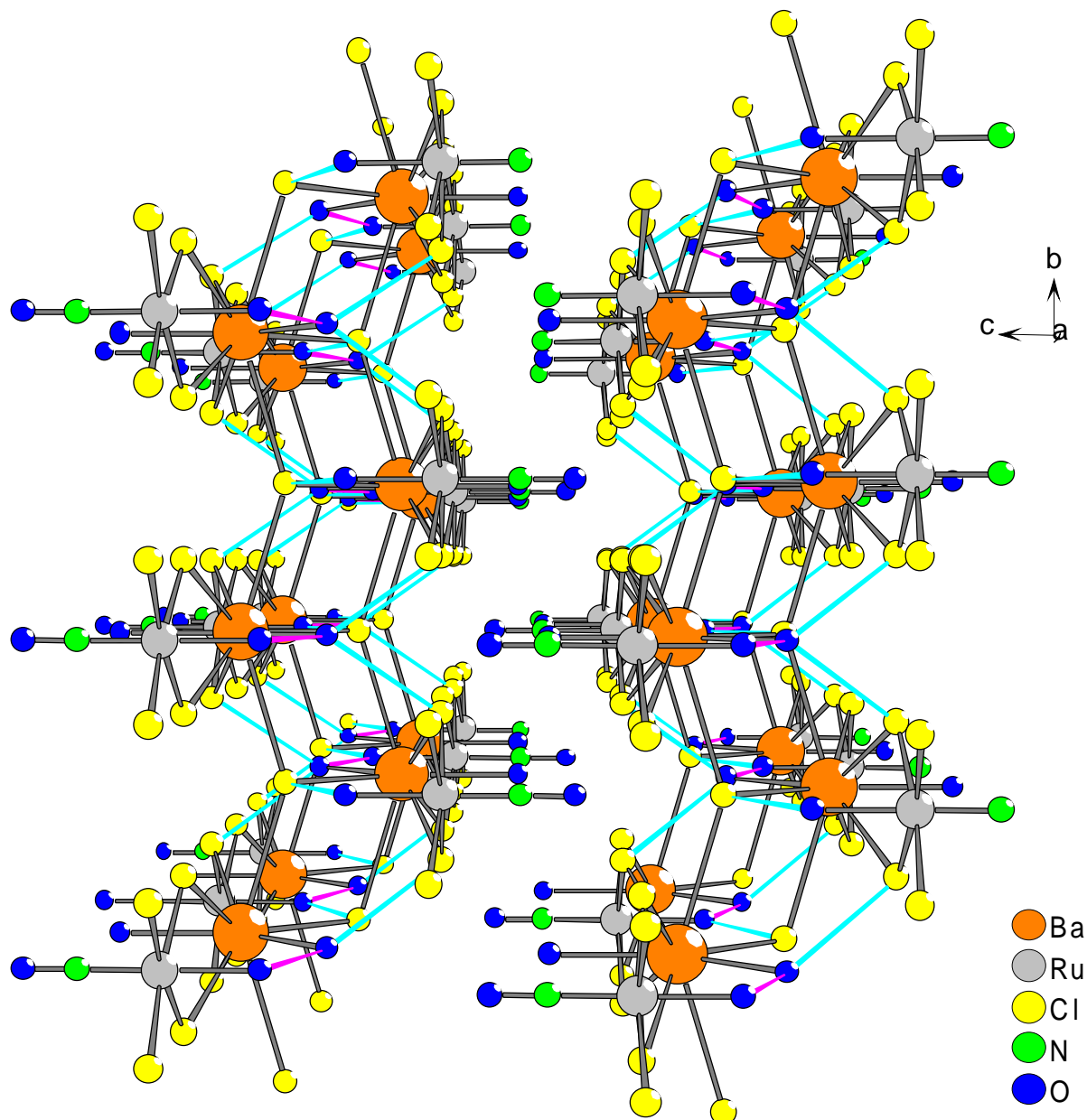


Abb. 7-8 : Mögliche O-H...O- und O-H...Cl-Brücken innerhalb der $[Ba(H_2O)_2Cl_4Ru(NO)(OH)]$ -Schichten

147,0(1)°. Gleiches gilt auch für die Dehnung der Bindungen zu diesen Atomen auf 355,4(1) pm. Die sehr kurze Barium-Chlor-Bindung von 308,7(9) pm zum dritten Cl3-Atom, welches die Ba/Cl3-Stränge zu Doppelsträngen verbindet, ist wiederum eine Folge des großen Winkels zwischen den Cl3-Kappen. Entsprechend zeigen die terminalen Chloratome Cl1 und Cl2 einen mittleren Bindungsabstand von 322,0(2) bzw. 326,4(2) pm zum Bariumkation.

Der Zusammenhalt der elektrisch neutralen Schichten wird im Kristall ausschließlich durch van-der-Waals Kräfte bewirkt. Zwar kann es in der Struktur darüber hinaus zur Ausbildung eines dreidimensionalen Wasserstoffbrückensystems kommen, jedoch werden alle potentiellen O-H...O- und O-H...Cl-Brücken dabei innerhalb der $[Ba(H_2O)_2Cl_4Ru(NO)(OH)]$ -Schichten ausgebildet. Eine Verknüpfung der einzelnen Schichten erfolgt dagegen nicht. In der vorliegenden Verbindung konnten die Lagen der Wasserstoffatome aus dem erhaltenen Intensitätsdatensatz nicht ermittelt werden, jedoch ist eine Diskussion potentieller O-H...O- und O-H...Cl-Brücken anhand der im Kristall vorliegenden Sauerstoff-Sauerstoff- bzw. Sauerstoff-Chlor-Abstände möglich. Während in $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ nur die Wasserliganden der Erdalkalimetallkationen die Protonen für eine H-Brücke zur Verfügung stellen können, treten als mögliche Wasserstoffbrückenempfänger neben den Sauerstoffatomen dieser Wassermoleküle auch die Chloratome des $[Ru(NO)Cl_4(OH)]^{2-}$ -Oktaeders auf. In dieser Hinsicht entspricht die Bariumverbindung dem homologen Strontiumkomplex. Wie dort sind auch im Bariumsalz die Nitrosylliganden nicht in das Wasserstoffbrückensystem eingebunden. Mit den Sauerstoff- und Chloratomen O2/Cl3 und O4/Cl2 existieren in der vorliegenden Verbindung zwei Donor/Akzeptor-Paare, die mit Abständen von 297,7 und 322,0 pm die Bedingung für eine O-H...Cl-Brücke erfüllen. Darüber hinaus findet man mit O2/O4 ein Sauerstoffatompaar vor, dessen Abstand von 267,8 pm im charakteristischen Bereich für eine bindende O-H...O-Wechselwirkung liegt. Das sich hieraus ergebende Wasserstoffbrückensystem ist in Abbildung 7-8 wiedergegeben.

8 $Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$

Barium-aquatetrachloronitrosylruthenat(III)-pentahydrat

8.1 Darstellung

Kristalle der durch einen Ligandenaustausch im komplexen Ruthenatanion hervorgegangenen Verbindung $Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$ entstanden, wie bereits in Kapitel 7.1 erwähnt, parallel zu Kristallen der deprotonierten Verbindung $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ in einem Kristallisationsansatz einer Neutralisationsreaktion einer Lösung von 2,5 mmol $H_2[Ru(NO)Cl_5]$ mit 0,45 g (2 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat.

Die durch isothermes Eindunsten der Reaktionslösung unter normaler Raumatmosphäre nach fünf Tagen entstandenen, dunkelroten Kristalle besaßen dabei einen unregelmäßigen Wuchs, zeigten jedoch keinerlei hygroskopisches Verhalten.

2.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur von $Ba[Ru(NO)Cl_4(OH)] \cdot 2 H_2O$ wurde aus dem wäßrigen Kristallisationsansatz ein geeigneter Kristallit ausgewählt und röntgenographisch auf einem Einkristalldiffraktometer bei 293(2) K vermessen. Anhand des erhaltenen Intensitätsdatensatzes erfolgte dann die Strukturaufklärung, wobei in einem ersten Schritt die Lage der Schweratome ermittelt wurde. Die Lagen der restlichen Atome wurden dann in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Nach einer anisotropen Verfeinerung der atomaren Auslenkungsparameter sowie einer Optimierung der Kristallgestalt erfolgte abschließend eine numerische Absorptionskorrektur.

Die auf diese Weise erhaltenen kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome sind in den Tabellen 7-1 und 4-2 zusammengefaßt. Tabelle 7-3 enthält darüber hinaus die wichtigsten Abstands- und Winkelbeziehungen in der Verbindung.

Tab. 8-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: monoklin
Raumgruppe	: $P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: $a = 823,1(1)$
	: $b = 2230,4(4)$ $\beta = 108,74(1)$
	: $c = 1202,3(2)$
Zahl der Formeleinheiten	: 4
Zellvolumen [10^6 pm^3]	: 2090,1(5)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,527
Molmasse [g/mol]	: 809,21
Kristallfarbe	: dunkelrot
μ [mm^{-1}]	: 4,342
F (000)	: 1464
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 100 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 293(2)
Meßbereich	: $5,02^\circ < 2\theta < 56,30^\circ$
Indexbereich	: $-9 < h < 9$
	: $-29 < k < 29$
	: $-15 < l < 15$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol,C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares an F^2
Zahl der gemessenen Reflexe	: 19834
davon symmetrieunabhängig	: 4699
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 4092
Parameter	: 200
Restelektronendichte	: 0,688 / -0,798
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,0475 ; 0,0299
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0278 ; 0,0750
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0340 ; 0,0787
Goodness-of-fit	: 1,059

Tab. 8-2 : Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [10^{-4} pm²]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Ba	0,80547(3)	0,400623(9)	0,70043(2)	0,0266(1)
Ru1	0,40845(4)	0,27357(1)	0,48056(2)	0,0216(1)
Ru2	0,85129(4)	0,05676(1)	0,71710(3)	0,0238(1)
Cl1	0,8458(2)	0,96409(4)	0,81333(9)	0,0350(2)
Cl2	0,1278(2)	0,03415(4)	0,7071(1)	0,0400(3)
Cl3	0,6898(1)	0,30020(5)	0,48540(9)	0,0332(2)
Cl4	0,4060(1)	0,36073(4)	0,59137(9)	0,0318(2)
Cl5	0,4229(2)	0,17977(5)	0,39164(9)	0,0375(2)
Cl6	0,1413(1)	0,24287(5)	0,49605(9)	0,0344(2)
Cl7	0,8425(1)	0,14244(5)	0,6011(1)	0,0427(3)
Cl8	0,5636(2)	0,07533(5)	0,7072(1)	0,0450(3)
N1	0,3172(5)	0,3083(2)	0,3476(3)	0,0295(7)
N2	0,9340(5)	0,0945(2)	0,8473(3)	0,0317(8)
O1	0,0075(6)	0,1185(2)	0,9356(4)	0,062(1)
O2	0,2592(6)	0,3302(2)	0,2578(3)	0,055(1)
O3	0,5220(4)	0,2286(1)	0,6394(2)	0,0322(7)
O4	0,7529(5)	0,0074(1)	0,5637(3)	0,0415(8)
O5	0,6039(4)	0,4413(1)	0,8450(3)	0,0385(7)
O6	0,0733(5)	0,4012(1)	0,9319(3)	0,0388(7)
O7	0,7694(4)	0,2915(2)	0,8045(3)	0,0421(8)
O8	0,0480(4)	0,3172(2)	0,6990(3)	0,0409(7)
O9	0,6750(6)	0,4668(2)	0,4985(4)	0,066(1)

Alle Atome besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 4e.

Es gilt : $U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$ [36]

Tab. 8-3 : Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [10^{-4} pm²]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{12}	U_{23}
Ba	0,0284(2)	0,0211(1)	0,0298(1)	0,00866(9)	−0,0021(1)	−0,00238(8)
Ru1	0,0209(2)	0,0203(2)	0,0221(2)	0,00467(1)	0,0014(1)	−0,0036(1)
Ru2	0,0248(2)	0,0191(2)	0,0274(2)	0,0084(1)	0,0019(1)	0,0001(1)
Cl1	0,0416(7)	0,0266(4)	0,0427(5)	0,0217(4)	0,0016(4)	0,0074(4)
Cl2	0,0362(7)	0,0270(5)	0,0651(7)	0,0281(5)	0,0066(4)	0,0107(4)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{12}	U_{23}
Cl3	0,0261(6)	0,0383(5)	0,0363(5)	0,0117(4)	-0,0039(4)	-0,0102(4)
Cl4	0,0304(6)	0,0276(4)	0,0367(5)	0,0099(4)	0,0008(3)	-0,0118(4)
Cl5	0,0343(6)	0,0304(5)	0,0420(5)	0,0042(4)	0,0060(4)	-0,0153(4)
Cl6	0,0286(6)	0,0354(5)	0,0404(5)	0,0130(4)	-0,0064(4)	-0,0103(4)
Cl7	0,0480(7)	0,0294(5)	0,0510(6)	0,0161(5)	0,0099(4)	0,0160(4)
Cl8	0,0277(6)	0,0406(6)	0,0668(7)	0,0153(5)	0,0040(4)	-0,0048(5)
N1	0,027(2)	0,027(2)	0,032(2)	0,006(1)	0,004(1)	-0,004(1)
N2	0,031(2)	0,026(2)	0,037(2)	0,009(2)	0,002(1)	-0,003(1)
O1	0,062(3)	0,062(2)	0,050(2)	0,002(2)	-0,006(2)	-0,025(2)
O2	0,071(3)	0,052(2)	0,034(2)	0,004(2)	0,016(2)	0,015(2)
O3	0,039(2)	0,026(1)	0,027(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,002(1)
O4	0,054(2)	0,036(2)	0,028(1)	0,004(1)	0,008(1)	-0,005(1)
O5	0,038(2)	0,036(2)	0,044(2)	0,017(1)	-0,008(1)	-0,007(1)
O6	0,053(2)	0,030(2)	0,0323(2)	0,012(1)	0,002(1)	0,005(1)
O7	0,036(2)	0,049(2)	0,037(2)	0,005(1)	-0,012(1)	0,013(1)
O8	0,035(2)	0,046(2)	0,039(2)	0,008(1)	0,008(1)	-0,011(1)
O9	0,073(3)	0,072(3)	0,053(2)	0,020(2)	-0,002(2)	0,021(2)

Tab. 8-4 : Interatomare Abstände [pm] und Bindungswinkel [grad]

Ba-O5	290,7(3)	Ru2-Cl1	237,6(1)	O8...Cl3	325,0
Ba-O6	294,4(3)	Ru2-Cl2	237,2(1)	O8...Cl5	320,9
Ba-O7	279,5(3)	Ru2-Cl7	235,4(1)	O8...Cl6	323,9
Ba-O8	273,4(3)	Ru2-Cl8	236,9(1)	O1-N2-Ru2	178,1(4)
Ba-O9	274,8(4)	Ru2-O4	207,7(3)	O2-N1-Ru1	177,8(4)
Ba-Cl1	325,2(1)	Ru2-N2	171,4(3)	N1-Ru1-O3	177,9(1)
Ba-Cl2	316,5(1)	N2-O1	114,7(5)	N1-Ru1-Cl3	92,4(1)
Ba-Cl3	332,0(1)	O3...O7	273,7	N1-Ru1-Cl4	94,2(1)
Ba-Cl4	324,8(1)	O4...O5	276,7	N1-Ru1-Cl5	92,8(1)
Ru1-Cl3	237,4(1)	O4...O6	277,0	N1-Ru1-Cl6	93,7(1)
Ru1-Cl4	236,1(1)	O5...Cl2	323,3	N2-Ru2-O4	177,4(1)
Ru1-Cl5	237,0(1)	O5...Cl5	321,8	N2-Ru2-Cl1	92,7(1)
Ru1-Cl6	236,7(1)	O5...Cl8	326,8	N2-Ru2-Cl2	92,6(1)
Ru1-O3	209,3(3)	O6...Cl6	331,1	N2-Ru2-Cl7	94,0(1)
Ru1-N1	171,8(3)	O7...Cl3	320,3	N2-Ru2-Cl8	93,3(1)
N1-O2	114,0(5)	O7...Cl6	327,6		

O3-Ru1-Cl3	87,2(1)	Ru2-Cl1-Ba	101,46(4)	O5-Ba-Cl2	64,17(6)
O3-Ru1-Cl4	87,85(8)	Ru2-Cl2-Ba	104,08(4)	O6-Ba-Cl2	70,78(6)
O3-Ru1-Cl5	85,16(8)	Ru1-Cl3-Ba	102,78(3)	O7-Ba-Cl2	133,90(7)
O3-Ru1-Cl6	86,7(1)	Ru1-Cl4-Ba	105,20(4)	O8-Ba-Cl2	126,76(8)
Cl2-Ru1-Cl6	173,92(4)	O5-Ba-O6	80,3(1)	O9-Ba-Cl2	77,3(1)
Cl3-Ru1-Cl4	88,01(4)	O5-Ba-O7	80,8(1)	O5-Ba-Cl3	126,88(7)
Cl3-Ru1-Cl5	92,41(4)	O5-Ba-O8	140,8(1)	O6-Ba-Cl3	132,80(6)
Cl4-Ru1-Cl5	172,97(4)	O5-Ba-O9	103,0(1)	O7-Ba-Cl3	73,51(7)
Cl4-Ru1-Cl6	90,98(4)	O6-Ba-O7	74,67(9)	O8-Ba-Cl3	64,07(7)
Cl5-Ru1-Cl6	87,86(4)	O6-Ba-O8	71,49(9)	O9-Ba-Cl3	75,0(1)
O4-Ru2-Cl1	84,7(1)	O6-Ba-O9	142,6(1)	O5-Ba-Cl4	68,20(7)
O4-Ru2-Cl2	87,1(1)	O7-Ba-O8	60,0(1)	O6-Ba-Cl4	137,43(7)
O4-Ru2-Cl7	88,6(1)	O7-Ba-O9	142,7(1)	O7-Ba-Cl4	72,72(7)
O4-Ru2-Cl8	87,1(1)	O8-Ba-O9	116,1(1)	O8-Ba-Cl4	117,21(8)
Cl1-Ru2-Cl2	90,49(4)	O5-Ba-Cl1	125,26(6)	O9-Ba-Cl4	74,5(1)
Cl1-Ru2-Cl7	173,30(4)	O6-Ba-Cl1	68,96(7)	Cl1-Ba-Cl2	63,37(3)
Cl1-Ru2-Cl8	90,08(4)	O7-Ba-Cl1	128,61(8)	Cl1-Ba-Cl3	106,91(3)
Cl2-Ru2-Cl7	89,41(4)	O8-Ba-Cl1	68,77(8)	Cl1-Ba-Cl4	153,41(3)
Cl2-Ru2-Cl8	174,09(5)	O9-Ba-Cl1	79,8(1)	Cl2-Ba-Cl3	151,93(3)
Cl7-Ru2-Cl8	89,33(5)			Cl2-Ba-Cl4	116,01(3)
				Cl3-Ba-Cl4	60,08(3)

8.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$ kristallisiert isotyp zur homologen Verbindung $Sr[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$ [32] mit primitiv monoklinem Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle ist definiert durch die Gitterkonstanten $a = 823,1(1)$ pm, $b = 2230,4(4)$ pm, $c = 1202,3(2)$ pm sowie $\beta = 108,74(1)^\circ$ und umfaßt vier Formeleinheiten bei einem Zellvolumen von $2090,1(5) \cdot 10^6$ pm³. Neben einer Bariumlage beinhaltet sie zwei kristallographisch unterscheidbare Rutheniumlagen sowie neunzehn weitere Atome, welche alle die allgemeine Wyckofflage 4e besetzen.

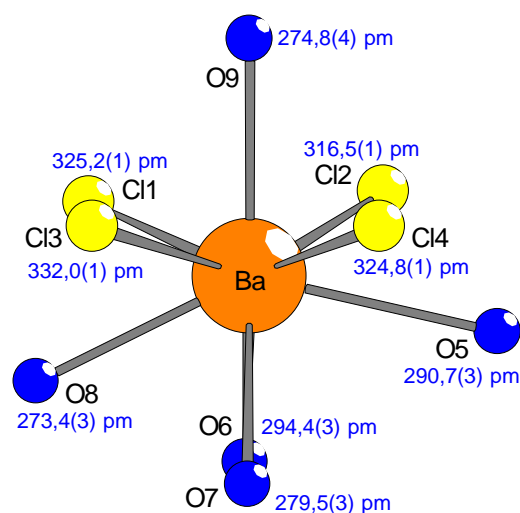


Abb. 8-1 : Dreifach überkapptes trigonales $[Ba(H_2O)_5Cl_4]F^-$ -Prisma

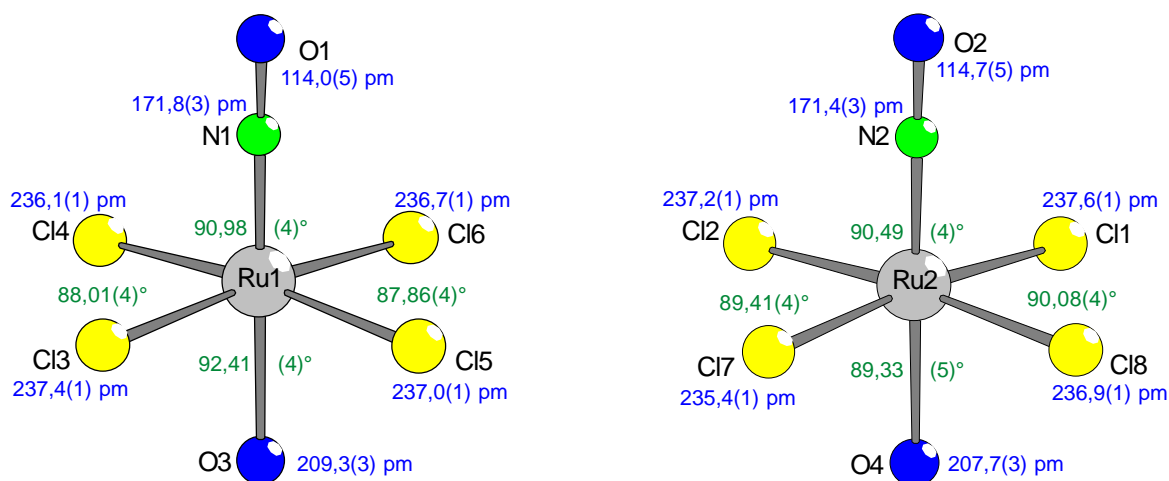


Abb. 8-2 : Oktaedrische $[Ru(NO)Cl_4]^-$ -Anionen in $Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$

In der vorliegenden Verbindung umgibt sich das Erdalkaliumkation mit vier verschiedenen Chloratomen und fünf unterscheidbaren Wassermolekülen. Das von den Liganden gebildete Koordinationspolyeder entspricht dabei einem verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prisma, in welchem die Chloratome die Positionen von jeweils zwei einander entsprechenden Ecken der gegenüberliegenden Prismenbasen besetzen (Abb.8-1). Die Rutheniumatome Ru1 und Ru2 werden hingegen auf identische Weise durch jeweils vier unterscheidbare Chloratome, einem Wassermolekül und einer Nitrosylgruppe koordiniert, die mit einem Ru-N-O Winkel von $177,8(4)^\circ$ (Ru1) bzw. $178,1(4)^\circ$ (Ru2) nahezu linear ist. Die Liganden ordnen sich dabei in Gestalt eines Oktaeders um das Zentralteilchen an, wobei die NO-Gruppe und der Wasserligand Positionen in trans-Stellung zueinander besetzen (Abb.8-2). Die Bindungsabstände liegen in den $[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]^-$ -Anionen mit 207,7(3) und 209,3(3) pm für Ruthenium-Sauerstoff sowie 171,4(3) und 171,8(3) pm für Ruthenium-Stickstoff innerhalb der üblichen Grenzen, die Ruthenium-Chlor-Abstände weisen darüber hinaus mit 235,4(1) bis 237,6(1) pm recht ähnliche Werte auf. Demgegenüber zeigen die Ruthenatoktaeder mit

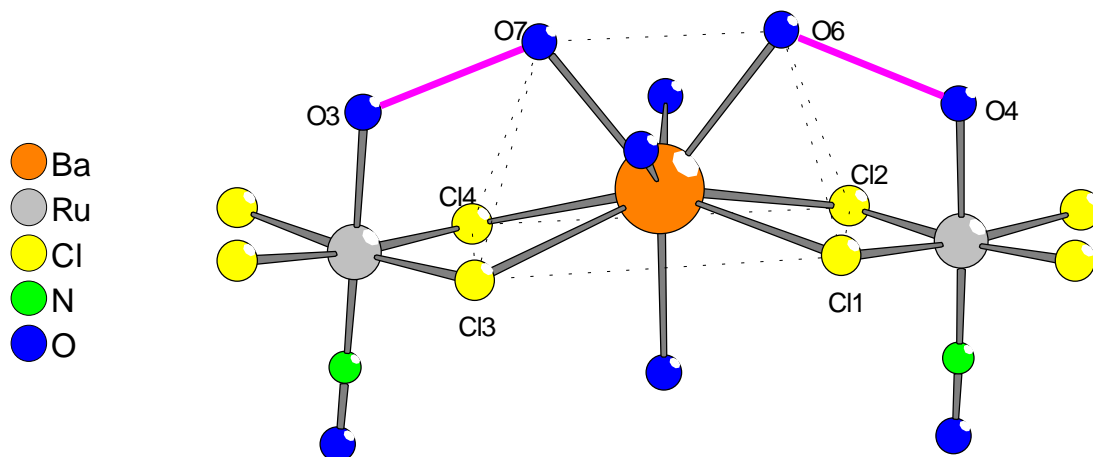


Abb. 8-3 : Verknüpfung der $[Ru(NO)Cl_4]^-$ - und $[Ba(H_2O)_5Cl_4]^+$ -Polyeder zu dreikernigen Einheiten. Rosa dargestellt sind die innerhalb der dreikernigen Einheit möglichen O-H...O-Brücken.

Cl-Ru-X Winkeln (X = C,N,O) von $84,7(1)^\circ$ bis $94,2(1)^\circ$ eine leichte Abweichung vom idealen Oktaederwinkel. Im $[Ba(H_2O)_5Cl_4]^-$ -Anion findet man Bindungsabstände, die mit Werten von

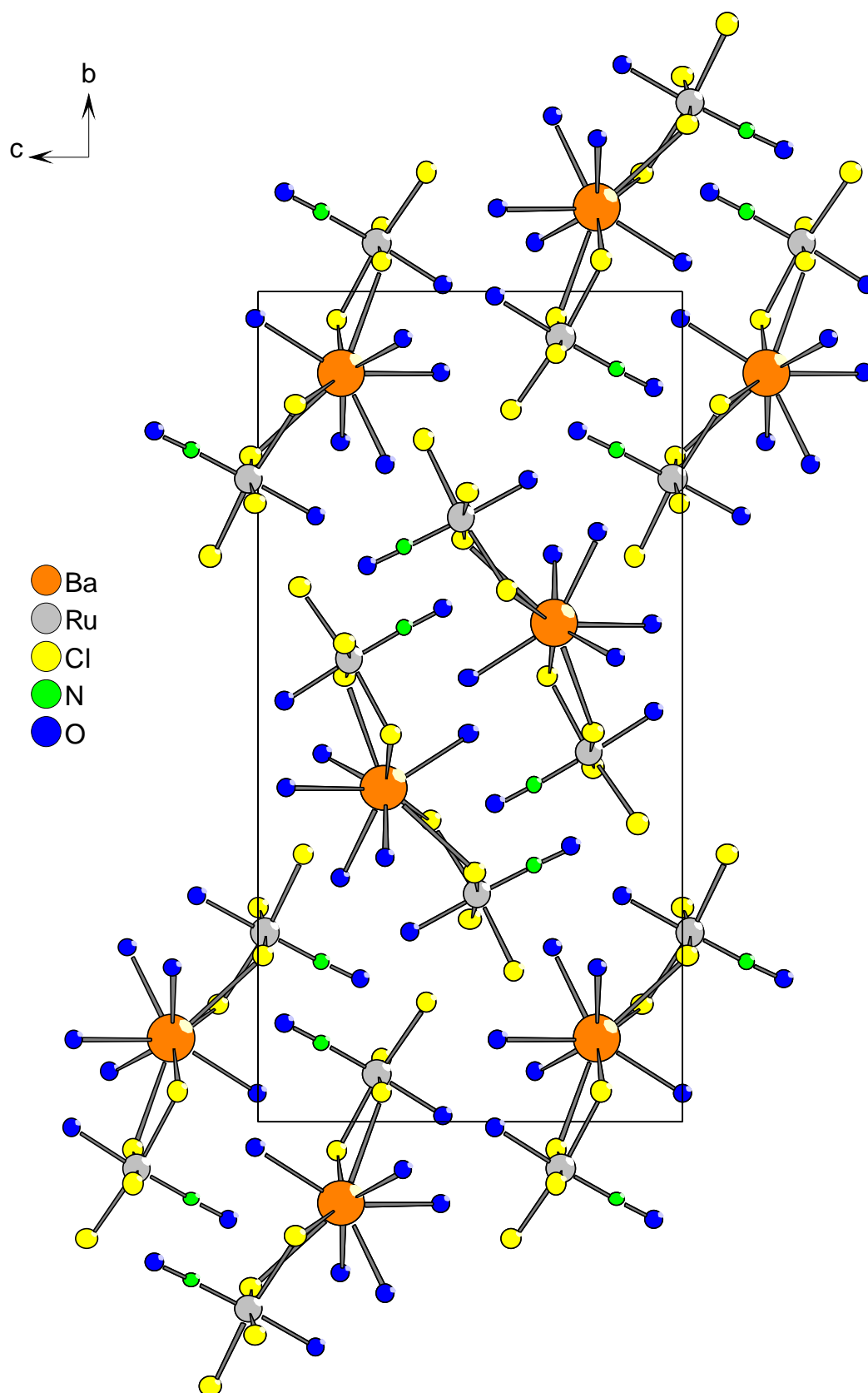


Abb. 8-4 : Projektion der Elementarzelle von $Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$ auf (100).

316,5(1) bis 332,0(1) pm für Barium-Chlor und 273,4(3) bis 294,4(3) pm für Barium-Sauerstoff in einem deutlich größeren Intervall liegen. Auch ist im $[Ba(H_2O)_5Cl_4]^-$ -Anion die Polyederverzerrung wesentlich ausgeprägter. Die Prismenwinkel variieren dabei stark zwischen $60,08(3)^\circ$ und $116,01(3)^\circ$, während die Kappenwinkel im Bereich von $103,0(1)^\circ$ bis $140,8(1)^\circ$ liegen.

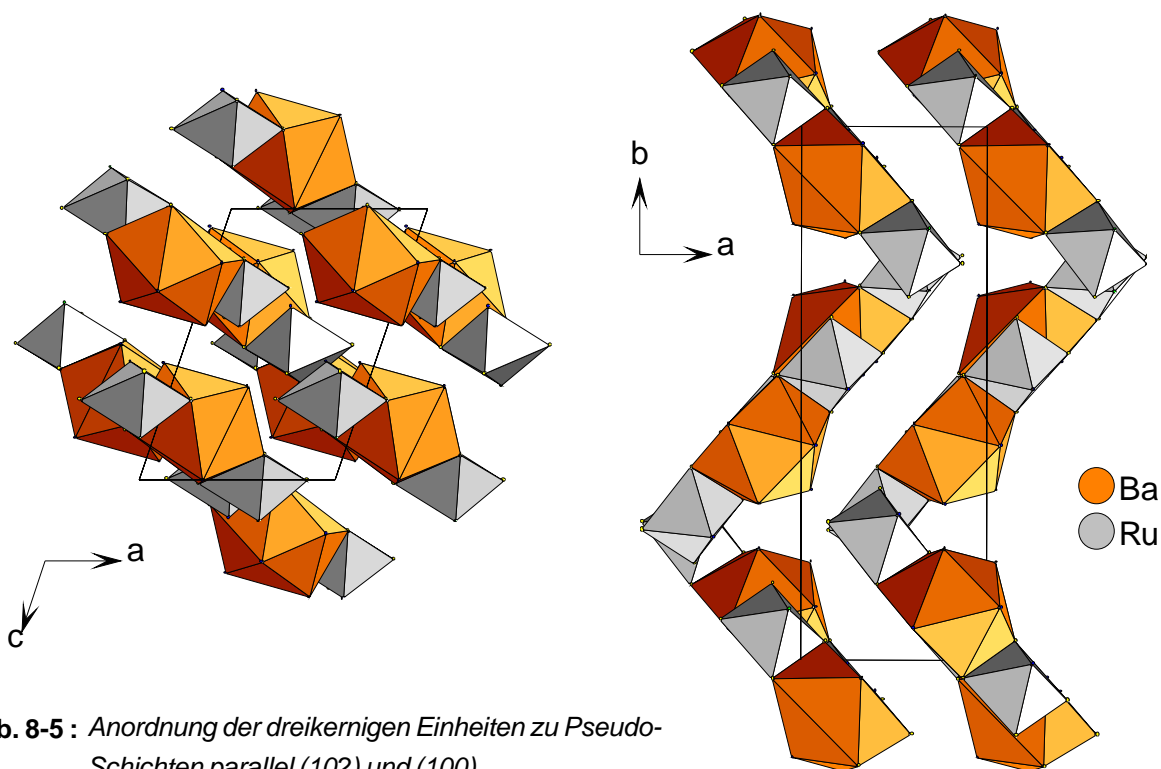


Abb. 8-5 : Anordnung der dreikernigen Einheiten zu Pseudo-Schichten parallel (102) und (100).

Eine einfache Erklärung für diese Deformation liefert die im Kristall vorliegende Verknüpfung der beiden $[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]^-$ -Oktaeder mit einem $[Ba(H_2O)_5Cl_4]^{2-}$ -Polyeder zu neutralen dreikernigen $\{Ba(H_2O)_5[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2\}$ -Einheiten. Die Verknüpfung erfolgt über die Chloratome Cl1 bis Cl4 und damit über zwei Kanten des Erdalkaliprismas (Abb.8-3). Die acht Chloratome eines Trimers spannen dabei näherungsweise eine Ebene auf, innerhalb der das Ru1-Polyeder leicht in Richtung des Erdalkalikations verkippt ist. Dadurch kommt es zu einer minimalen Annäherung der Sauerstoffatome O3 und O7 und einer geringfügigen Entfernung der Nitrosylgruppe N1/O2 vom Sauerstoffatom O9. Die Polyederverknüpfung bedingt im $[Ba(H_2O)_5Cl_4]^{2-}$ -Prisma primär eine Verengung der Winkel Cl1-Ba-Cl2 und Cl3-Ba-Cl4 auf $63,37(3)^\circ$ und $60,08(3)^\circ$ und damit eine Aufweitung der korrespondierenden Winkel Cl2-Ba-Cl4 und Cl3-Ba-Cl1 auf $106,91(3)^\circ$ und $116,01(3)^\circ$. Diese Deformation beeinflusst wiederum die Anordnung der Wasserliganden des Bariumpolyeders und führt somit zu O5-Ba-O6 und O6-Ba-O7 Winkeln von $140,8(1)^\circ$ und $74,67(9)^\circ$. Ein Einfluß der Polyederverknüpfung auf die Geometrie des Ruthenatpolyeders ist dagegen nicht erkennbar. Im Kristall sind die dreikernigen Einheiten in der (100)-Ebene nach Art eines einfachen Webmusters angeordnet, in dem die "Webfäden" paarweise in Richtung $[011]$ und $[01\bar{1}]$ verlaufen. Die Ru-Sr-Ru Achsen der $\{Ba(H_2O)_5[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2\}$ -Einheiten sind dabei parallel zum

jeweiligen „Fadenverlauf“ orientiert, was zu einer alternierenden Ausrichtung der Trimerenpaare führt (Abb.8-4). In Abbildung 8-5 ist darüber hinaus zu erkennen, daß die Gruppierung der Trimere ebenfalls als Pseudo-Schichtstruktur aufgefaßt werden kann, wobei die „Schichten“ parallel (100) stark gewellt, parallel (102) dagegen nahezu planar sind.

Der Zusammenhalt der elektrisch neutralen $\{Ba(H_2O)_5[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2\}$ -Einheiten beruht im Kristall auf der Ausbildung eines dreidimensionalen Wasserstoffbrückensystems. Dabei wirken die Wasserliganden der Barium- und Rutheniumatome zum einen als H-Brücken-Donatoren, zum andern als H-Brücken-Akzeptoren. Da auch die Chloratome des Ruthenat-

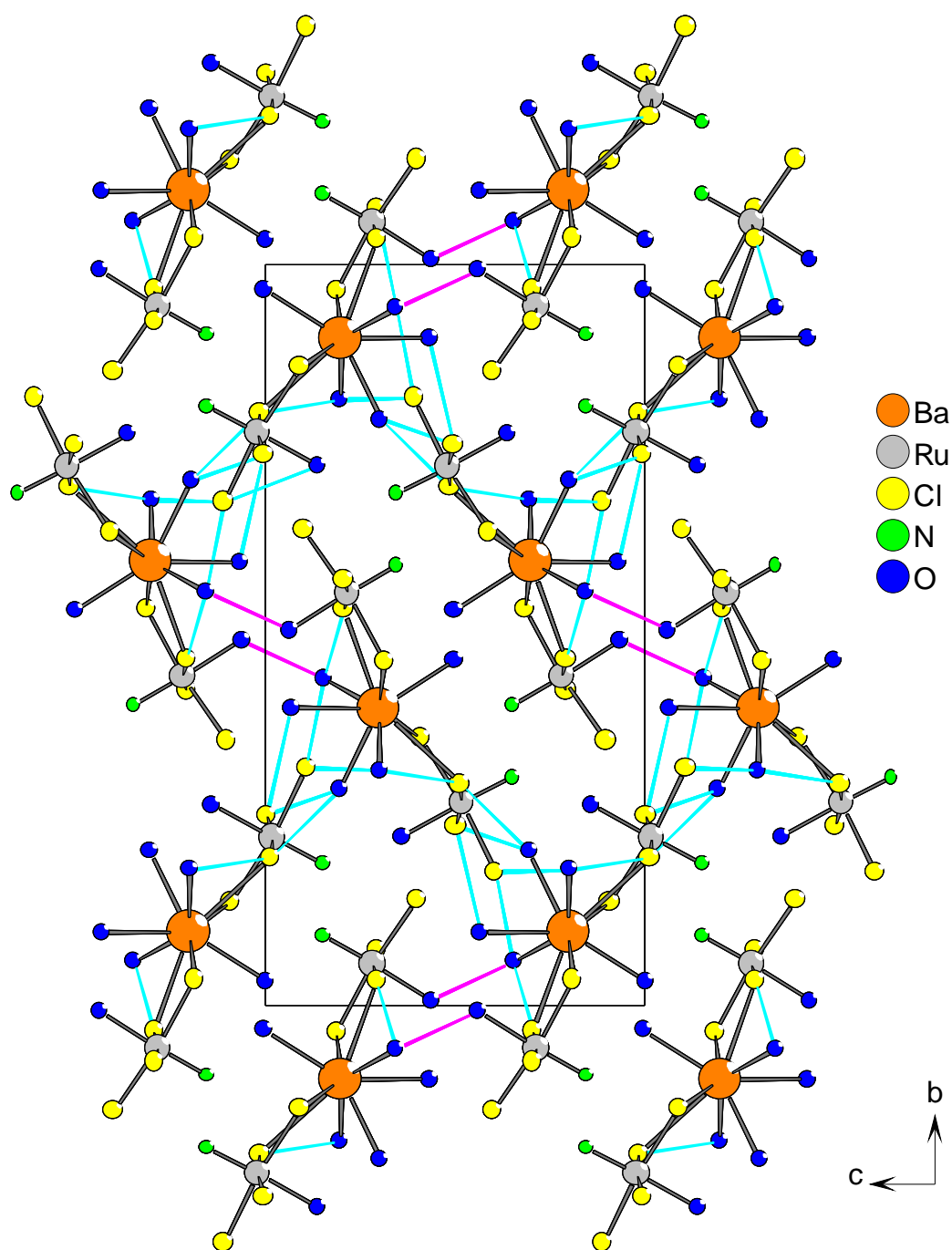


Abb. 8-6a : System der möglichen O-H...O- und O-H...Cl-Brücken in $Ba[Ru(NO)Cl_4(H_2O)]_2 \cdot 5 H_2O$.
Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Sauerstoffatome O1 und O2 nicht eingezeichnet.

polyeders als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren können, ergibt sich die Möglichkeit zur Ausbildung von O-H...O- und O-H...Cl-Brücken. In der vorliegenden Verbindung findet man mit O5/Cl2, O5/Cl5, O5/Cl8, O6/Cl6, O7/Cl3, O7/Cl6, O8/Cl3, O8/Cl5 und O8/Cl6 neun Sauerstoff-Chlor-Paare, die mit Distanzen von 320,3 bis 331,1 pm im charakteristischen Bereich für O-H...Cl-Brücken liegen. Darüber hinaus enthält die Struktur drei Sauerstoffpaare O4/O5, O3/O7 und O4/O6, denen aufgrund ihres Abstands von 279,1 pm, 273,7 pm und 277,0 pm eine bindende O-H...O-Wechselwirkung zugeschrieben werden kann. Während alle Sauerstoff-Chlor-Paare für eine dreidimensionale Verknüpfung der Trimere sorgen, ist dies jedoch nur bei O4/O4 der Fall. Die innerhalb der dreikernigen Einheiten zwischen O3/O7 und O4/O6 ausgebildeten H-Brücken sorgen indes für eine Stabilisierung der Trimere (Abb.8-3).

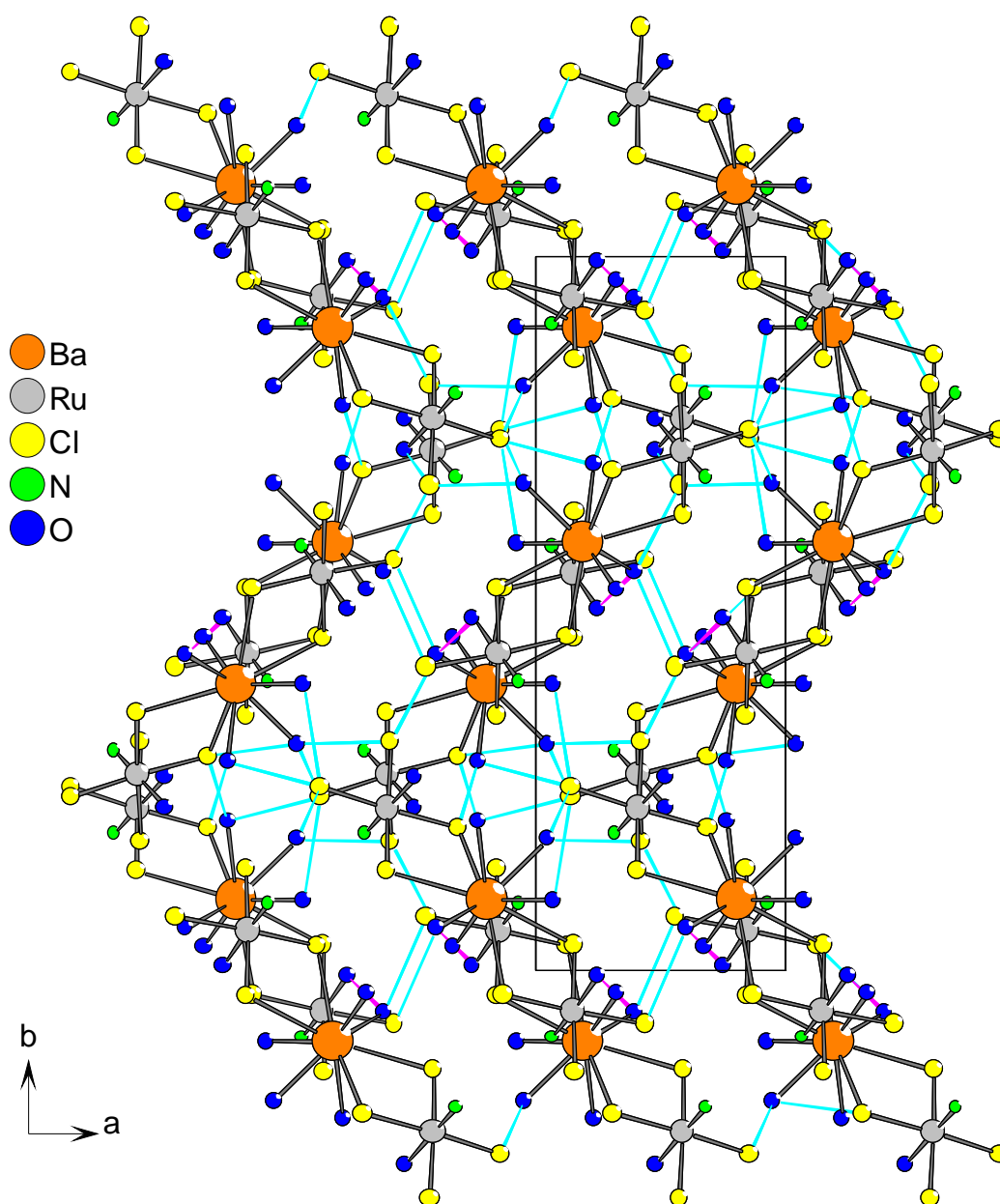


Abb. 8-6b : Mögliche Verknüpfung der dreikernigen Einheiten durch O-H...O- und O-H...Cl-Brücken.
Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Sauerstoffatome O1 und O2 nicht eingezeichnet.

9 $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Praseodym-tri[aquatetrachloronitrosylruthenat(III)]-nonahydrat

9.1 Darstellung

Die Synthese von $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte durch Umsetzung einer Lösung von 2,5 mmol $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ in 50 ml Wasser mit 0,24 g (1,25 mmol) Praseodymhydroxid, das der auf ca. 80° C erwärmten Säure unter Rühren portionsweise zugesetzt wurde. Die Mischung wurde bis zur vollständigen Lösung des Hydroxids gerührt und bei 130° C Sandbadtemperatur auf ca. 10 ml eingengt.

Wie beim Lithiumsalz blieb auch hier ein mehrtägiger Versuch zur Kristallisation unter normaler Raumtemperatur erfolglos, wohingegen ein Kristallisationsversuch im Kühlschrank binnen 48 Stunden zu dunkelroten, ebenfalls stark hygroskopischen Kristallen mit isometrischem Habitus führte. Die Präparation einer Pulverprobe des Praseodymsalzes gelang dagegen nicht, da die Kristalle nach dem Entfernen aus der Mutterlösung eine deutliche Eintrübung und Rundung zeigten, was auf eine Zersetzung der Substanz hindeutete.

9.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Die Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte anhand einer röntgenographischen Vermessung eines Einkristalls bei 173(3) K auf dem IPDS. Hierzu wurde aus einem, mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überzogenen Teil des Kristallisationsansatzes ein geeigneter Kristallit aus der wäßrigen Lösung in die Paraffinschicht und dann in ein mit Argon inertisiertes Markröhrchen überführt.

Die Analyse der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe des erhaltenen Datensatzes, wobei im ersten Schritt die Lage der Schweratome bestimmt und in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der leichten Elemente ermittelt wurden. Nach einer anisotropen Verfeinerung der atomaren Auslenkungsparameter sowie einer Optimierung der Kristallgestalt erfolgte schließlich eine numerische Absorptionskorrektur.

Die Tabellen 9-1 bis 9-3 enthalten die aus der Strukturbestimmung resultierenden kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome. Die wichtigsten Abstands- und Winkelbeziehungen in $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sind zudem in Tabelle 9-4 wiedergegeben.

Tab. 9-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: triklin
Raumgruppe	: $\overline{\text{P1}}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: $a = 1281,6(2)$ $\alpha = 93,40(2)$
	: $b = 1340,4(2)$ $\beta = 90,19(2)$
	: $c = 1869,7(3)$ $\gamma = 90,22(2)$
Zahl der Formeleinheiten	: 2
Zellvolumen [10^6pm^3]	: 3206,2(9)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,386
Molmasse [g/mol]	: 1040,63
Kristallfarbe	: intensiv rot
μ [mm^{-1}]	: 3,930
F (000)	: 2144
Meßgerät	: IPDS (STOE)
Scan-Modus	: 125 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 173(2)
Meßbereich	: $4,82^\circ < 2\theta < 56,18^\circ$
Indexbereich	: $-16 < h < 16$
	: $-17 < k < 17$
	: $-23 < l < 23$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol,C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F^2 -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 38529
davon symmetrieunabhängig	: 14246
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 5527
Parameter	: 613
Restelektronendichte	: 1,895 / -2,278
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,1209 ; 0,1249
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0517 ; 0,1180
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,1405 ; 0,1572
Goodness-of-fit	: 0,791

Tab. 9-2 : Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [10^{-4} pm²]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Pr1	0,50333(4)	0,99889(4)	0,25315(3)	0,0250(2)
Pr2	0,00713(4)	0,50498(4)	0,25045(3)	0,0242(2)
Ru1	0,25438(7)	0,74823(7)	0,99791(5)	0,0232(2)
Ru2	0,25370(7)	0,74970(7)	0,50374(5)	0,0235(2)
Ru3	0,99350(6)	0,00740(6)	0,75235(5)	0,0265(2)
Ru4	0,24617(8)	0,25160(8)	0,49940(6)	0,0258(2)
Ru5	0,50083(6)	0,49023(6)	0,24838(5)	0,0262(2)
Ru6	0,75187(7)	0,75490(7)	0,00503(5)	0,0240(2)
Cl1	0,4125(2)	0,8239(2)	0,9654(2)	0,0402(7)
Cl2	0,1055(2)	0,6542(2)	0,0249(2)	0,0434(7)
Cl3	0,3393(2)	0,6978(2)	0,1025(2)	0,0458(7)
Cl4	0,1798(2)	0,7854(2)	0,8872(2)	0,0413(7)
Cl5	0,0886(2)	0,6706(2)	0,4915(2)	0,0418(7)
Cl6	0,4092(2)	0,8434(2)	0,5192(2)	0,0415(7)
Cl7	0,2261(2)	0,8210(2)	0,3924(2)	0,0430(7)
Cl8	0,2695(2)	0,6967(2)	0,6210(2)	0,0415(7)
Cl9	0,0920(3)	0,8675(3)	0,7107(2)	0,0526(9)
Cl10	0,8627(2)	0,9014(2)	0,7943(2)	0,0441(7)
Cl11	0,1136(2)	0,1156(3)	0,6989(2)	0,0527(8)
Cl12	0,8883(2)	0,1484(2)	0,7808(2)	0,0443(7)
Cl13	0,3104(2)	0,2632(2)	0,6182(2)	0,0475(8)
Cl14	0,2968(3)	0,0821(2)	0,4894(2)	0,0511(8)
Cl15	0,1766(2)	0,4147(2)	0,5128(2)	0,0409(7)
Cl16	0,1623(3)	0,2298(2)	0,3870(2)	0,0497(8)
Cl17	0,3933(3)	0,6292(2)	0,2789(2)	0,0523(9)
Cl18	0,6221(3)	0,5935(2)	0,1925(2)	0,0531(8)
Cl19	0,3723(2)	0,3795(2)	0,2869(2)	0,0475(8)
Cl20	0,5995(2)	0,3499(2)	0,2054(2)	0,0484(8)
Cl21	0,6734(2)	0,9110(2)	0,9897(2)	0,0426(7)
Cl22	0,8111(2)	0,5907(2)	0,0231(2)	0,0452(7)
Cl23	0,7167(2)	0,7032(2)	0,8841(2)	0,0456(7)
Cl24	0,7723(2)	0,7989(2)	0,1285(2)	0,0435(7)
N1	0,2010(6)	0,8565(6)	0,0362(5)	0,031(2)
N2	0,3193(6)	0,6459(6)	0,4690(5)	0,032(2)
N3	0,0508(7)	0,0137(6)	0,8355(5)	0,032(2)
N4	0,3609(7)	0,2998(7)	0,4681(5)	0,035(2)

	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
N5	0,5591(6)	0,5001(6)	0,3313(5)	0,032(2)
N6	0,8732(6)	0,8023(6)	0,9843(5)	0,031(2)
O1	0,3136(5)	0,6149(5)	0,9470(4)	0,034(2)
O2	0,1766(5)	0,8765(5)	0,5501(4)	0,038(2)
O3	0,9171(6)	0,9938(6)	0,6522(4)	0,043(2)
O4	0,1054(5)	0,2001(6)	0,5428(4)	0,037(2)
O5	0,4239(6)	0,4817(6)	0,1493(4)	0,041(2)
O6	0,6028(5)	0,7026(6)	0,0303(4)	0,037(2)
O1A	0,1567(7)	0,9277(6)	0,0583(5)	0,063(3)
O2A	0,3660(7)	0,5754(6)	0,4500(5)	0,057(2)
O3A	0,0814(7)	0,0121(6)	0,8938(5)	0,057(2)
O4A	0,4348(6)	0,3383(7)	0,4521(5)	0,058(3)
O5A	0,5919(7)	0,5075(6)	0,3894(5)	0,056(2)
O6A	0,9494(6)	0,8385(7)	0,9711(5)	0,057(2)
O10	0,3370(7)	0,0579(8)	0,3138(6)	0,076(3)
O13	0,6668(9)	0,064(1)1	0,1938(8)	0,121(5)
O14	0,581(1)	0,8287(9)	0,2364(7)	0,110(5)
O15	0,4258(8)	0,1300(8)	0,1815(6)	0,072(3)
O16	0,6614(9)	0,9937(9)	0,3348(8)	0,105(4)
O17	0,534(1)	0,1694(7)	0,3137(6)	0,088(4)
O18	0,512(1)	0,942(1)	0,1201(6)	0,106(4)
O20	0,9418(9)	0,6410(7)	0,1787(6)	0,084(4)
O21	0,1717(7)	0,5687(8)	0,1939(6)	0,067(3)
O22	0,0207(8)	0,4491(8)	0,1173(5)	0,080(3)
O24	0,8344(8)	0,5637(9)	0,3066(7)	0,098(4)
O25	0,0384(8)	0,6696(6)	0,3187(5)	0,065(3)
O26	0,1610(7)	0,4941(8)	0,3393(6)	0,079(3)
O27	0,084(1)	0,3352(8)	0,2326(7)	0,093(4)
O11C	0,489(2)	0,947(2)	0,381(2)	0,07(1)
O11D	0,464(2)	0,901(2)	0,358(1)	0,060(8)
O12C	0,367(2)	0,868(2)	0,244(2)	0,07(1)
O12D	0,351(1)	0,901(1)	0,204(1)	0,055(6)
O23C	0,859(2)	0,388(3)	0,223(2)	0,064(9)
O23D	0,848(2)	0,423(2)	0,198(2)	0,060(9)
O28C	0,969(2)	0,435(3)	0,370(2)	0,08(1)
O28D	0,961(2)	0,393(3)	0,347(2)	0,06(1)

Alle Atome besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 2i. Es gilt : $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ [36]

Tab. 9-3 : Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [10^{-4} pm^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	0,0261(3)	0,0237(3)	0,0255(4)	0,0024(2)	0,0024(3)	0,0052(3)
Pr2	0,0261(3)	0,0218(3)	0,0249(4)	0,0007(2)	0,0015(2)	0,0036(3)
Ru1	0,0272(4)	0,0207(3)	0,0218(4)	−0,0002(3)	0,0015(3)	0,0022(3)
Ru2	0,0249(3)	0,0236(3)	0,0223(4)	0,0028(3)	0,0004(3)	0,0034(3)
Ru3	0,0278(5)	0,0270(5)	0,0253(6)	0,0016(4)	0,0021(4)	0,0047(4)
Ru4	0,0313(4)	0,0213(3)	0,0251(4)	0,0047(3)	0,0007(3)	0,0029(3)
Ru5	0,0291(5)	0,0249(5)	0,0247(6)	0,0005(4)	0,0021(4)	0,0023(4)
Ru6	0,0227(3)	0,0205(3)	0,0287(5)	−0,0007(3)	0,0007(3)	0,0023(3)
Cl1	0,029(1)	0,037(2)	0,055(2)	−0,006(1)	0,004(1)	0,009(1)
Cl2	0,039(2)	0,035(2)	0,057(2)	−0,007(1)	0,016(1)	0,007(1)
Cl3	0,068(2)	0,040(2)	0,030(2)	0,007(1)	0,011(1)	0,010(1)
Cl4	0,052(2)	0,042(2)	0,031(2)	0,011(1)	0,007(1)	0,003(1)
Cl5	0,028(1)	0,044(2)	0,054(2)	−0,004(1)	0,003(1)	0,013(1)
Cl6	0,033(1)	0,0401(2)	0,051(2)	−0,006(1)	0,001(1)	0,005(1)
Cl7	0,059(2)	0,043(2)	0,029(2)	0,008(1)	0,003(1)	0,015(1)
Cl8	0,052(2)	0,044(2)	0,030(2)	0,009(1)	0,001(1)	0,009(1)
Cl9	0,065(2)	0,056(2)	0,038(2)	0,032(2)	0,009(1)	0,002(2)
Cl10	0,048(2)	0,038(2)	0,046(2)	−0,011(1)	0,009(1)	0,004(1)
Cl11	0,045(2)	0,067(2)	0,049(2)	−0,012(1)	0,005(1)	0,027(2)
Cl12	0,052(2)	0,034(2)	0,047(2)	0,015(1)	0,008(1)	0,003(1)
Cl13	0,060(2)	0,052(2)	0,031(2)	0,002(1)	0,010(1)	0,005(1)
Cl14	0,072(2)	0,026(1)	0,057(2)	0,017(1)	0,013(2)	0,006(1)
Cl15	0,046(2)	0,025(1)	0,052(2)	0,009(1)	0,004(1)	−0,001(1)
Cl16	0,073(2)	0,043(2)	0,033(2)	0,000(2)	0,017(2)	0,002(1)
Cl17	0,068(2)	0,049(2)	0,040(2)	0,029(2)	0,005(2)	−0,003(1)
Cl18	0,059(2)	0,047(2)	0,054(2)	−0,020(1)	0,007(2)	0,013(2)
Cl19	0,045(2)	0,059(2)	0,040(2)	−0,016(1)	0,004(1)	0,013(1)
Cl20	0,065(2)	0,039(2)	0,042(2)	0,019(1)	0,019(1)	0,004(1)
Cl21	0,038(1)	0,026(1)	0,064(2)	0,006(1)	0,004(1)	0,010(1)
Cl22	0,042(2)	0,027(1)	0,068(2)	0,006(1)	0,008(1)	0,012(1)
Cl23	0,060(2)	0,046(2)	0,030(2)	−0,008(1)	0,006(1)	−0,002(1)
Cl24	0,051(2)	0,048(2)	0,030(2)	−0,006(1)	0,001(1)	−0,004(1)
N1	0,033(5)	0,028(5)	0,033(6)	−0,002(4)	0,008(4)	0,007(4)
N2	0,033(4)	0,035(5)	0,027(5)	0,003(4)	0,003(4)	0,001(4)
N3	0,038(5)	0,030(5)	0,027(6)	0,004(4)	0,001(4)	0,003(4)
N4	0,039(5)	0,035(5)	0,032(6)	0,003(4)	0,000(4)	0,016(4)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N5	0,036(5)	0,022(4)	0,036(6)	0,007(3)	−0,007(4)	−0,004(4)
N6	0,029(5)	0,026(4)	0,038(6)	0,000(3)	−0,003(4)	0,004(4)
O1	0,038(4)	0,028(4)	0,035(5)	0,006(3)	0,006(3)	0,002(3)
O2	0,040(4)	0,031(4)	0,043(5)	0,011(3)	0,006(3)	−0,004(3)
O3	0,044(4)	0,048(5)	0,037(5)	0,007(4)	−0,009(4)	−0,001(4)
O4	0,031(4)	0,036(4)	0,045(5)	0,000(3)	0,004(3)	0,004(4)
O5	0,065(5)	0,031(4)	0,028(5)	0,002(4)	−0,007(4)	0,004(3)
O6	0,019(3)	0,039(4)	0,055(6)	−0,002(3)	0,001(3)	0,004(4)
O1A	0,078(6)	0,033(5)	0,076(7)	0,014(4)	0,029(5)	−0,013(4)
O2A	0,075(6)	0,031(4)	0,063(6)	0,030(4)	0,011(5)	−0,010(4)
O3A	0,081(6)	0,055(5)	0,035(6)	−0,008(5)	−0,016(5)	0,001(4)
O4A	0,037(5)	0,069(6)	0,072(7)	0,001(4)	0,000(4)	0,033(5)
O5A	0,066(6)	0,055(5)	0,046(6)	0,006(4)	−0,020(5)	−0,003(4)
O6A	0,032(4)	0,068(6)	0,072(7)	−0,008(4)	0,013(4)	0,018(5)
O10	0,067(6)	0,087(8)	0,074(8)	0,025(5)	0,033(5)	0,001(6)
O13	0,062(7)	0,16(1)	0,15(1)	−0,004(7)	0,037(7)	0,09(1)
O14	0,15(1)	0,067(8)	0,12(1)	0,066(8)	0,043(9)	0,032(7)
O15	0,074(6)	0,074(7)	0,072(8)	0,030(5)	−0,009(5)	0,031(5)
O16	0,085(8)	0,094(9)	0,14(1)	0,000(7)	−0,044(8)	0,030(8)
O17	0,15(1)	0,041(6)	0,076(8)	−0,013(6)	−0,055(7)	0,007(5)
O18	0,13(1)	0,13(1)	0,051(8)	0,019(8)	0,009(7)	−0,031(7)
O20	0,14(1)	0,051(6)	0,066(8)	0,029(6)	−0,032(7)	0,020(5)
O21	0,046(5)	0,079(7)	0,079(8)	−0,016(5)	0,015(5)	0,025(6)
O22	0,103(8)	0,093(8)	0,044(7)	−0,014(6)	0,019(6)	−0,005(6)
O24	0,073(7)	0,100(9)	0,12(1)	0,019(6)	0,028(7)	−0,031(8)
O25	0,102(7)	0,040(5)	0,052(7)	−0,008(5)	−0,012(5)	−0,006(4)
O26	0,063(6)	0,100(8)	0,078(8)	0,015(6)	−0,015(5)	0,033(6)
O27	0,13(1)	0,063(7)	0,089(9)	0,039(7)	0,015(7)	0,011(6)

Tab. 9-4 : *Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]*

Ru1-Cl1	236,0(3)	Ru2-Cl6	236,0(3)	Ru3-Cl12	236,2(3)
Ru1-Cl2	235,5(3)	Ru2-Cl7	236,8(3)	Ru3-Cl11	237,5(3)
Ru1-Cl3	236,9(3)	Ru2-Cl8	235,3(3)	Ru4-Cl13	236,3(3)
Ru1-Cl4	235,8(3)	Ru3-Cl9	235,9(3)	Ru4-Cl14	236,3(3)
Ru2-Cl5	236,7(3)	Ru3-Cl10	235,9(3)	Ru4-Cl15	236,4(3)

Ru4-Cl16	236,0(3)	Pr2-O20	247,3(8)	N2-Ru2-Cl5	93,2(3)
Ru5-Cl17	236,5(3)	Pr2-O21	253,0(9)	N2-Ru2-Cl6	92,5(3)
Ru5-Cl18	236,4(3)	Pr2-O22	256(1)	N2-Ru2-Cl7	95,8(3)
Ru5-Cl19	235,7(3)	Pr2-O23C	249(2)	N2-Ru2-Cl8	91,6(3)
Ru5-Cl20	237,2(3)	Pr2-O23D	248(2)	O2A-N2-Ru2	175,7(8)
Ru6-Cl21	235,7(3)	Pr2-O24	256,0(9)		
Ru6-Cl22	237,4(3)	Pr2-O25	251,3(8)	Cl9-Ru3-Cl10	90,6(1)
Ru6-Cl23	236,7(3)	Pr2-O26	258,4(9)	Cl9-Ru3-Cl11	90,3(1)
Ru6-Cl24	236,2(3)	Pr2-O27	249(1)	Cl9-Ru3-Cl12	173,6(1)
		Pr2-O28C	253(3)	Cl10-Ru3-Cl11	173,8(1)
Ru1-O1	211,9(6)	Pr2-O28D	249(2)	Cl10-Ru3-Cl12	90,4(1)
Ru2-O2	211,2(6)			Cl12-Ru3-Cl11	88,1(1)
Ru3-O3	210,8(8)	Cl1-Ru1-Cl2	173,0(1)	O3-Ru3-Cl9	86,0(2)
Ru4-O4	211,0(8)	Cl1-Ru1-Cl3	88,2(1)	O3-Ru3-Cl10	86,9(3)
Ru5-O5	209,3(7)	Cl1-Ru1-Cl4	90,2(1)	O3-Ru3-Cl11	87,0(3)
Ru6-O6	209,8(7)	Cl2-Ru1-Cl3	90,6(1)	O3-Ru3-Cl12	87,7(2)
Ru1-N1	172,5(8)	Cl2-Ru1-Cl4	90,3(1)	O3-Ru3-N3	176,8(4)
Ru2-N2	172,4(8)	Cl3-Ru1-Cl4	174,1(1)	N3-Ru3-Cl9	93,8(3)
Ru3-N3	171,4(9)	O1-Ru1-Cl1	86,4(2)	N3-Ru3-Cl11	96,2(3)
Ru4-N4	172(10)	O1-Ru1-Cl2	86,7(2)	N3-Ru3-Cl10	89,9(3)
Ru5-N5	171,6(9)	O1-Ru1-Cl3	86,0(2)	N3-Ru3-Cl12	92,5(3)
Ru6-N6	173,1(9)	O1-Ru1-Cl4	88,2(2)	O3A-N3-Ru3	173,1(9)
N1-O1A	117(1)	O1-Ru1-N1	177,1(4)		
N2-O2A	116(1)	N1-Ru1-Cl1	95,0(3)	Cl13-Ru4-Cl14	89,3(1)
N3-O3A	116(1)	N1-Ru1-Cl2	92,0(3)	Cl13-Ru4-Cl15	91,3(1)
N4-O4A	113(1)	N1-Ru1-Cl3	96,6(3)	Cl13-Ru4-Cl16	172,4(1)
N5-O5A	116(1)	N1-Ru1-Cl4	89,2(3)	Cl14-Ru4-Cl15	173,5(1)
N6-O6A	112(1)	O1A-N1-Ru1	173,7(9)	Cl14-Ru4-Cl16	89,3(1)
				Cl15-Ru4-Cl16	89,3(1)
Pr1-O10	252,6(8)	Cl5-Ru2-Cl6	174,3(1)	O4-Ru4-Cl13	86,5(2)
Pr1-O11C	253(2)	Cl5-Ru2-Cl7	89,2(1)	O4-Ru4-Cl14	86,2(2)
Pr1-O11D	247(2)	Cl5-Ru2-Cl8	90,4(1)	O4-Ru4-Cl15	87,4(2)
Pr1-O12C	247(3)	Cl6-Ru2-Cl7	89,6(1)	O4-Ru4-Cl16	86,0(2)
Pr1-O12D	250(2)	Cl6-Ru2-Cl8	90,2(1)	O4-Ru4-N4	176,4(4)
Pr1-O13	255(1)	Cl7-Ru2-Cl8	172,6(1)	N4-Ru4-Cl13	91,1(3)
Pr1-O14	249,3(9)	O2-Ru2-Cl5	87,9(2)	N4-Ru4-Cl14	96,5(3)
Pr1-O15	248,0(8)	O2-Ru2-Cl6	86,4(2)	N4-Ru4-Cl15	89,9(3)
Pr1-O16	254(1)	O2-Ru2-Cl7	86,2(2)	N4-Ru4-Cl16	96,5(3)
Pr1-O17	251,7(9)	O2-Ru2-Cl8	86,4(2)	O4A-N4-Ru4	174(1)
Pr1-O18	256(1)	O2-Ru2-N2	177,7(4)		

Cl17-Ru5-Cl18	91,1(1)	O10··Cl10	332,2	O10-Pr1-O11C	67,0(5)
Cl17-Ru5-Cl19	91,1(1)	O10··Cl14	332,3	O10-Pr1-O11D	68,9(5)
Cl17-Ru5-Cl20	173,7(1)	O11C··Cl6	318,0	O10-Pr1-O12C	68,7(6)
Cl18-Ru5-Cl19	171,6(1)	O11D··Cl6	323,7	O10-Pr1-O12D	69,3(4)
Cl18-Ru5-Cl20	88,3(1)	O11D··Cl7	331,0	O10-Pr1-O13	141,8(4)
Cl20-Ru5-Cl19	88,7(1)	O12C··Cl12	330,5	O10-Pr1-O14	131,0(4)
O5-Ru5-Cl17	86,5(2)	O12C··Cl17	332,2	O10-Pr1-O15	71,9(4)
O5-Ru5-Cl18	85,3(3)	O12D··Cl12	314,5	O10-Pr1-O16	115,1(4)
O5-Ru5-Cl19	86,7(3)	O12D··Cl3	322,9	O10-Pr1-O17	70,9(4)
O5-Ru5-Cl20	87,2(2)	O13··Cl4	325,7	O10-Pr1-O18	122,9(4)
O5-Ru5-N5	177,4(3)	O14··Cl24	329,6	O11C-Pr1-O11D	18,3(6)
N5-Ru5-Cl17	91,0(3)	O14··Cl18	325,7	O11C-Pr1-O12C	77(1)
N5-Ru5-Cl18	95,7(3)	O15··Cl23	319,1	O11C-Pr1-O12D	97(1)
N5-Ru5-Cl19	92,4(3)	O16··Cl11	328,5	O11C-Pr1-O13	126,3(7)
N5-Ru5-Cl20	95,3(3)	O17··Cl6	322,2	O11C-Pr1-O14	81,3(7)
O5A-N5-Ru5	175,4(9)	O17··Cl8	328,2	O11C-Pr1-O15	136,2(6)
		O18··Cl21	321,3	O11C-Pr1-O16	58,2(7)
Cl21-Ru6-Cl22	173,4(1)	O20··Cl24	321,5	O11C-Pr1-O17	83,1(9)
Cl21-Ru6-Cl23	90,9(1)	O21··Cl3	339,8	O11C-Pr1-O18	146,9(9)
Cl21-Ru6-Cl24	89,6(1)	O21··Cl17	332,4	O11D-Pr1-O12C	60(1)
Cl22-Ru6-Cl23	88,5(1)	O23C··Cl4	304,4	O11D-Pr1-O12D	80,7(8)
Cl22-Ru6-Cl24	90,4(1)	O23D··Cl4	314,9	O11D-Pr1-O13	136,2(5)
Cl23-Ru6-Cl24	174,6(1)	O24··Cl13	323,5	O11D-Pr1-O14	69,8(6)
O6-Ru6-Cl21	87,0(2)	O25··Cl12	329,2	O11D-Pr1-O15	140,6(5)
O6-Ru6-Cl22	86,4(2)	O25··Cl5	329,2	O11D-Pr1-O16	69,5(6)
O6-Ru6-Cl23	87,9(2)	O26··Cl19	324,4	O11D-Pr1-O17	100,7(7)
O6-Ru6-Cl24	86,8(2)	O27··Cl10	325,7	O11D-Pr1-O18	129,6(8)
O6-Ru6-N6	178,0(4)	O28C··Cl5	310,7	O12C-Pr1-O12D	21,1(6)
N6-Ru6-Cl21	91,0(3)	O28D··Cl5	324,3	O12C-Pr1-O13	143,9(7)
N6-Ru6-Cl22	95,6(3)	O1··CL20	312,3	O12C-Pr1-O14	68,5(7)
N6-Ru6-Cl23	92,5(3)	O1··CL22	325,9	O12C-Pr1-O15	101,7(8)
N6-Ru6-Cl24	92,9(3)	O2··CL9	320,5	O12C-Pr1-O16	124,0(9)
O6A-N6-Ru6	176,0(8)	O3··CL7	323,9	O12C-Pr1-O17	139,3(6)
		O3··CL16	320,4	O12C-Pr1-O18	78,3(8)
O11C··O11D	80(3)	O4··CL5	312,4	O12D-Pr1-O13	132,0(6)
O12C··O12D	91(3)	O4··CL11	319,4	O12D-Pr1-O14	79,0(5)
O23C··O23D	68(3)	O5··CL3	326,4	O12D-Pr1-O15	82,1(6)
O28C··O28D	69(3)	O5··CL23	309,1	O12D-Pr1-O16	144,2(6)
		O6··CL1	321,0	O12D-Pr1-O17	136,5(5)

O12D-Pr1-O18	64,0(6)	O20-Pr2-O28D	144,0(6)	O23C-Pr2-O28D	65(1)
O13-Pr1-O14	87,1(5)	O21-Pr2-O22	67,7(3)	O23D-Pr2-O24	64,6(5)
O13-Pr1-O15	79,9(4)	O21-Pr2-O23C	140,2(7)	O23D-Pr2-O25	133,0(6)
O13-Pr1-O17	75,5(5)	O21-Pr2-O23D	132,1(7)	O23D-Pr2-O26	147(1)
O13-Pr1-O18	68,1(5)	O21-Pr2-O24	142,3(4)	O23D-Pr2-O27	83,8(8)
O14-Pr1-O16	72,5(5)	O21-Pr2-O25	77,0(3)	O23D-Pr2-O28C	90(1)
O14-Pr1-O17	142,8(4)	O21-Pr2-O26	70,6(3)	O23D-Pr2-O28D	80(1)
O14-Pr1-O18	69,1(4)	O21-Pr2-O27	86,6(4)	O24-Pr2-O25	71,7(4)
O15-Pr1-O14	139,9(4)	O21-Pr2-O28C	133,4(7)	O24-Pr2-O26	115,1(4)
O15-Pr1-O16	133,7(4)	O21-Pr2-O28D	137,2(5)	O24-Pr2-O27	131,1(4)
O15-Pr1-O17	69,5(3)	O22-Pr2-O23C	72,9(8)	O24-Pr2-O28C	65,6(7)
O15-Pr1-O18	70,9(4)	O22-Pr2-O23D	65,2(7)	O24-Pr2-O28D	71,4(6)
O16-Pr1-O17	70,6(4)	O22-Pr2-O24	121,7(4)	O25-Pr2-O26	68,7(3)
O16-Pr1-O18	122,0(4)	O22-Pr2-O25	132,8(3)	O25-Pr2-O27	140,8(4)
O17-Pr1-O18	129,7(4)	O22-Pr2-O26	123,0(3)	O25-Pr2-O28C	87(1)
O20-Pr2-O21	77,2(4)	O22-Pr2-O27	68,2(4)	O25-Pr2-O28D	102(1)
O20-Pr2-O22	71,4(4)	O22-Pr2-O28C	141(1)	O26-Pr2-O27	72,3(4)
O20-Pr2-O23C	96(1)	O22-Pr2-O28D	125(1)	O26-Pr2-O28C	62,8(7)
O20-Pr2-O23D	81(1)	O23C-Pr2-O23D	15,8(6)	O26-Pr2-O28D	69,7(7)
O20-Pr2-O24	73,1(4)	O23C-Pr2-O24	66,6(6)	O27-Pr2-O28C	79(1)
O20-Pr2-O25	71,0(3)	O23C-Pr2-O25	138,3(6)	O27-Pr2-O28D	66,8(8)
O20-Pr2-O26	132,7(4)	O23C-Pr2-O26	131(1)	O28C-Pr2-O28D	15,8(6)
O20-Pr2-O27	139,5(4)	O23C-Pr2-O27	73,4(8)		
O20-Pr2-O28C	137,5(8)	O23C-Pr2-O28C	77(1)		

9.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im triklinem Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Elementarzelle wird durch die Gitterkonstanten $a = 1281,6(2) \text{ pm}$, $b = 1340,4(2) \text{ pm}$, $c = 1869,7(3) \text{ pm}$, $\alpha = 93,40(2)^\circ$, $\beta = 90,19(2)^\circ$ und $\gamma = 90,22(2)^\circ$ definiert und beinhaltet bei einem Volumen von $3206,2(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ zwei Formeleinheiten. Alle 72 Atome der asymmetrischen Einheit besetzen dabei die allgemeine Wyckofflage 2i.

Die sechs kristallographisch unterscheidbaren Rutheniumatome sind in der vorliegenden Seltenerdverbindung auf nahezu identische Weise von jeweils mit vier verschiedenen Chloratomen, einem Wassermolekül und einer Nitrosylgruppe umgeben. Die Teilchen ordnen sich dabei unter Ausbildung eines $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Anions oktaedrisch um das d-Metall an (Abb.9-1). Innerhalb der gestauchten Polyeder nehmen die, mit Ru-N-O Winkeln von $173,1(9)^\circ$

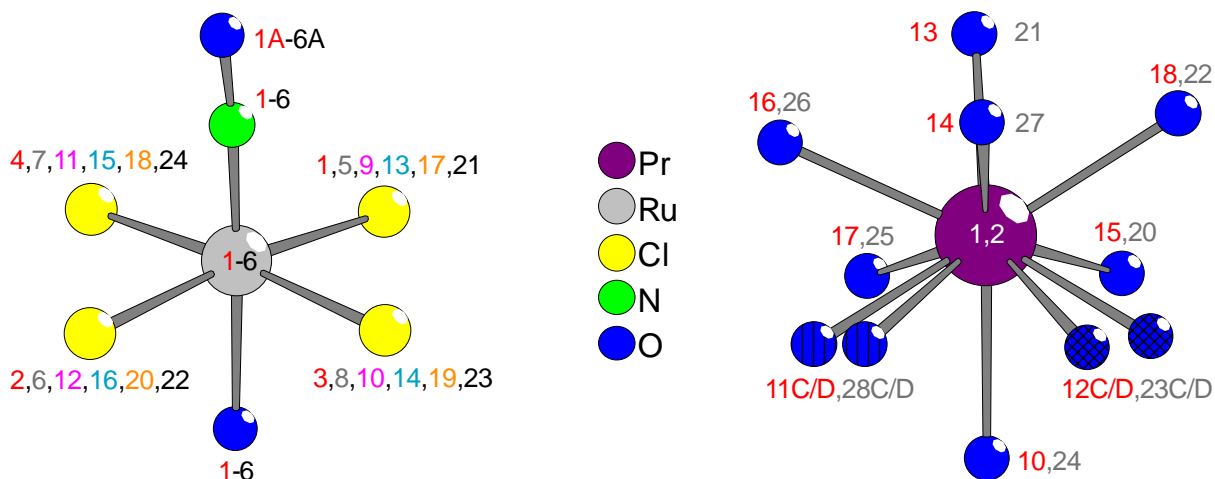


Abb. 9-1 : Oktaedrische Koordination der Rutheniumatome und dreifach-überkappt trigonal-prismatische Umgebung der Praseodymkationen in $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

bis $176,4(4)^\circ$ leicht gewinkelten NO-Gruppen trans-ständige Positionen zu den Hydratwasser-molekülen ein. Während in den Oktaedern die Cl-Ru-X Winkel ($X = \text{Cl}, \text{N}, \text{O}$) mit Werten von $85,3(3)^\circ$ und $96,6(3)^\circ$ eine mäßige Varianz aufweisen, bewegen sich die Bindungsabstände der Liganden mit 235,5(3) bis 237,5(3) pm für Ruthenium-Chlor, 209,3(7) bis 211,9(6) pm für Ruthenium-Sauerstoff und 171,4(9) bis 173,1(9) pm für Ruthenium-Stickstoff in einem deutlich engeren Bereich. Neben den d-Metallatomen sind auch die beiden kristallographisch verschiedenen Praseodymkationen in $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in vergleichbarer Weise durch jeweils neun unterschiedliche Hydratwasserliganden koordiniert. Die Solvensmoleküle formieren sich dabei in Gestalt dreifach überkappter trigonaler Prismen um die Seltenerdionen (Abb.9-1). Überdies weisen in beiden $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Komplexen jeweils zwei einander entsprechende Sauerstoffatome eine Fehlordnung auf. Die Atome besetzen dabei im Polyeder die zwei Ecken einer Prismenbase. Im Pr1-Prisma sind dies die Atome O11 und O12, im Pr2-Prisma die Sauerstoffatome O23 und O28. Aufgrund dieser Fehlordnung kommt es zu einer merklichen Verzerrung der Gestalt des Koordinationspolyeders. Diese wiederum spiegelt sich in den sehr breit gestreuten O-Pr-O Prismenwinkeln von $60(1)^\circ$ bis $97(1)^\circ$ wieder. Dagegen entsprechen die O-Pr-O-Kappenwinkel mit $115,07^\circ$ bis $122,86^\circ$ recht gut den idealen Winkelwerten. Mit Abständen von 247,3(8) bis 258,4(9) pm zeigen auch die Praseodym-Sauerstoff-Bindungen durchweg Werte im üblichen Bereich.

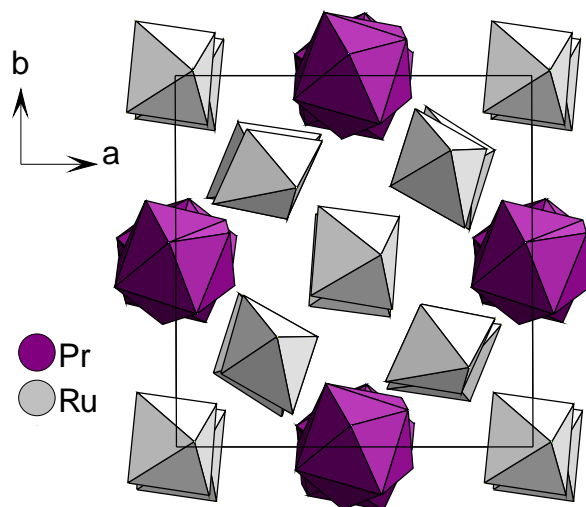


Abb. 9-2 : Anordnung von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ - und $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Ionen parallel (001).

Untersucht man die dreidimensionale Abfolge der beiden Polyederarten im Kristallgitter, so findet man für die Seltenerd- und Ruthenationen eine Anordnung, die dem Muster einer kubisch-dichtesten Kugelpackung entspricht. Die Gruppierung der anionischen und kationischen Komplexe innerhalb der Packung erfolgt hierbei auf eine Weise, die der Abfolge der Calcium- und Sauerstoffatome in der Perowskit-Struktur analog ist (siehe Abb.9-2 und 9-3).

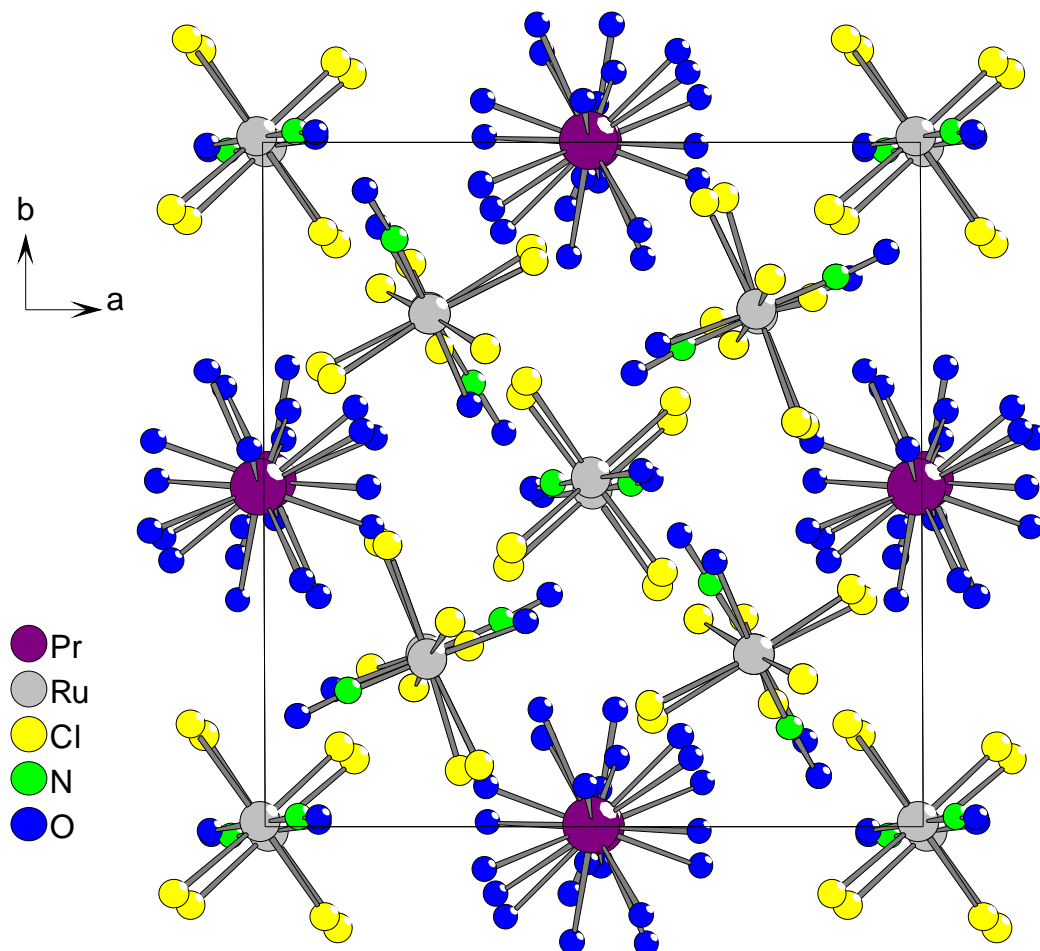


Abb. 9-3 : Projektion der Elementarzelle von $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ auf (001).

Der Zusammenhalt des Kristallgitters beruht in $\text{Pr}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den komplexen Ruthenat- und Praseodymionen. Darüber hinaus kann es aufgrund des hohen Kristallwassergehalts zur Ausbildung eines weitverzweigten dreidimensionalen Wasserstoffbrückensystem kommen. Prinzipiell sind dabei wieder zwei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrücken möglich. Ihre Diskussion kann jedoch nur auf Basis der in der Struktur vorhandenen Donor-/Akzeptor-Abstände erfolgen, da der aus den Röntgendaten erhaltene Intensitätsdatensatz eine Bestimmung der Wasserstofflagen nicht erlaubte. Untersucht man die im Kristall vorliegenden Sauerstoffabstände, so stellt sich heraus, daß eine Bildung von $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken zwischen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ - und $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Ionen nicht möglich ist, da die Distanzen zwischen den O-Atomen mit Werten über 315 pm keine bindenden Wechselwirkungen erlauben. Demgegenüber existieren je-

doch allein zehn verschiedene Sauerstoff/Chlor-Paare, die ausschließlich zu einer räumlichen Verknüpfung der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Oktaeder untereinander führen können. Die $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abstände liegen dabei mit 309,1 pm bis 326,4 pm ausnahmslos im charakteristischen Bereich für $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ Brücken. Darüber hinaus finden sich in dieser Praseodymverbindung dreißig weitere Sauerstoff/Chlor-Paarungen, deren Abstände im Bereich von 310,7 bis 332,4 pm variieren und die eine dreidimensionale Vernetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ -Oktaedern

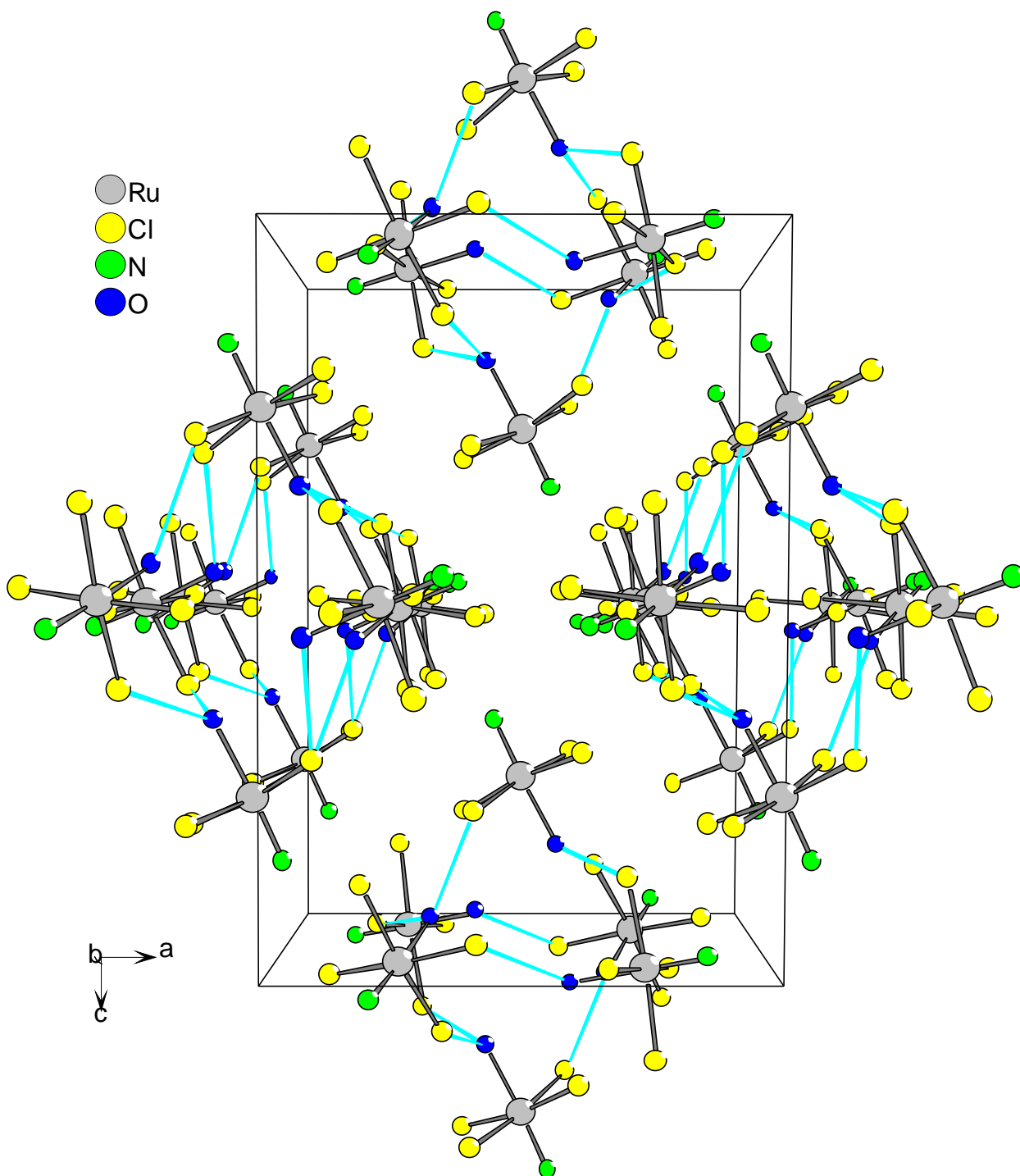


Abb. 9-4: Mögliche $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Brücken zwischen den Ruthenat-oktaedern. Zur besseren Übersicht sind nur die Ruthenat-Polyeder (ohne die Sauerstoffatome der Nitrosylgruppen) dargestellt.

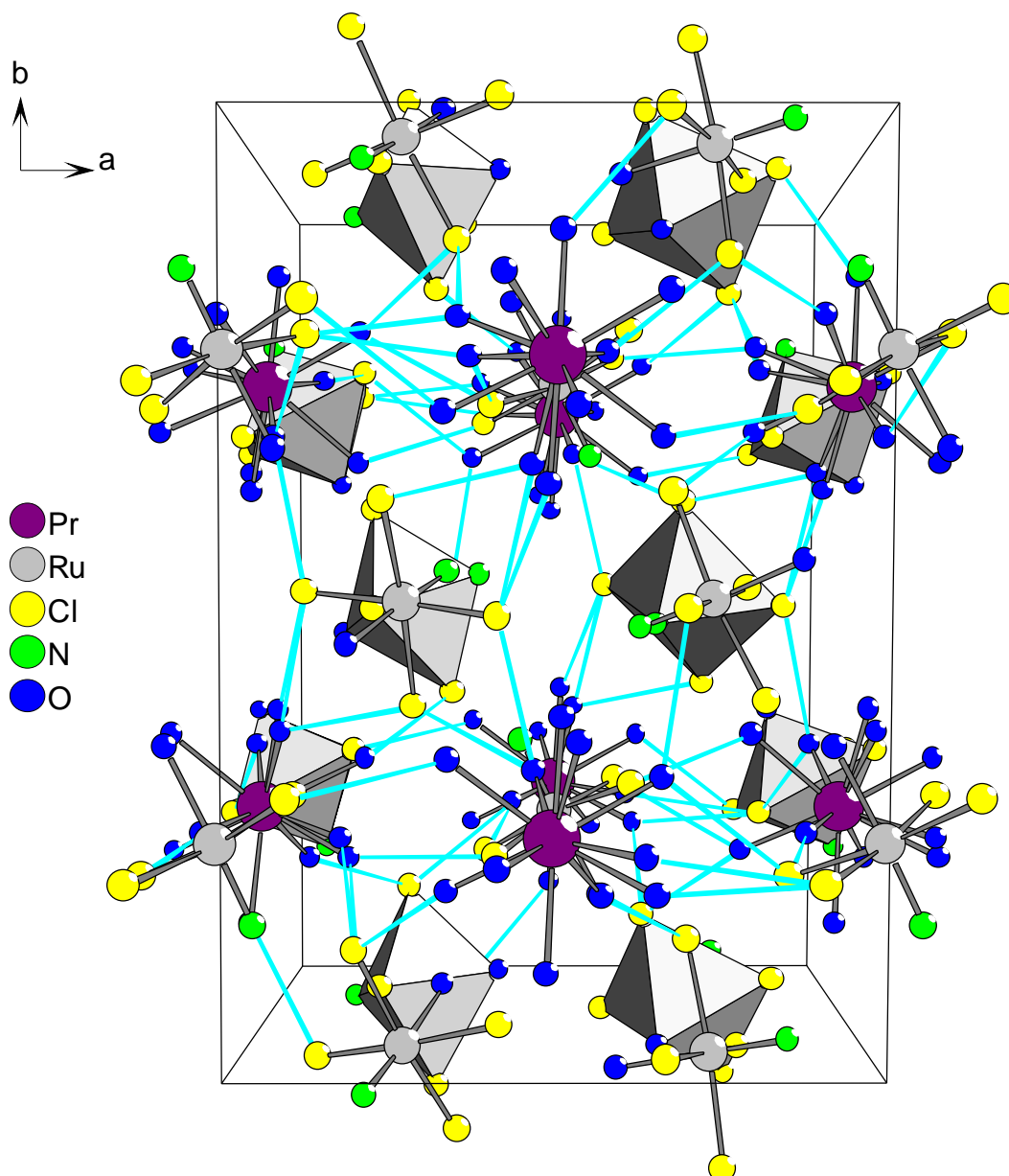


Abb. 9-5: Mögliches O-H \cdots Cl-Brückensystem zwischen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ - und $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Ionen. Zur besseren Übersicht sind die Sauerstoffatome der Nitrosylgruppen nicht eingezeichnet.

und $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Polyedern ermöglichen. Das sich hieraus ergebende, ausgedehnte Wasserstoffbrückensystem ist zur besseren Übersicht in zwei Darstellungen aufgespalten, wobei Abbildung 9-4 die Verknüpfung der Ruthenatoktaeder untereinander und Abbildung 9-5 die Vernetzung der beiden entgegengesetzt geladenen Polyederarten graphisch wiedergibt.

10 $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Erbium-pentachloronitrosylruthenat(III)-nitrat-dodecahydrat

10.1 Darstellung

Die Synthese von $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von 2,5 mmol der freien Pentachloronitrosylrutheniumsäure mit 1,11 g (2,5 mmol) Erbium-nitrat-Pentahydrat, das der auf ca. 80° C erwärmten Säure unter Rühren portionsweise zugesetzt wurde. Die Mischung wurde bis zur vollständigen Lösung des Hydroxids gerührt und bei 130 °C Sandbadtemperatur auf ca. 10 ml eingeeengt.

Ein mehrtägiger Kristallisationsversuch mit der tief dunkelroten Lösung bei Zimmertemperatur und unter normaler Raumatmosphäre führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. Daher wurde der Kristallisationsversuch im Eisschrank bei einer Temperatur von ca. 0 °C wiederholt. Nach ca. 48 Stunden zeigten sich dabei erste, intensiv rote Kristalle von isometrischer Gestalt.

Weitergehende röntgenographische, thermoanalytische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen waren aufgrund der extremen Temperaturempfindlichkeit der Verbindung, die nur unter den gewählten Kristallisationsbedingungen stabil war, nicht möglich.

10.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Die Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte anhand einer Vermessung eines Einkristalls bei 173(3) K auf dem IPDS. Hierzu wurde aus einem, mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überzogen Teil des Kristallisationsansatzes ein geeigneter Kristallit aus der wäßrigen Lösung in die Paraffinschicht und dann in ein mit Argon inertisiertes Markröhrchen überführt.

Die Analyse der Kristallstruktur erfolgte dann mit Hilfe des erhaltenen Datensatzes, wobei im ersten Schritt die Lage der Schweratome bestimmt und in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der leichten Elemente ermittelt wurden. Nach einer anisotropen Verfeinerung der atomaren Auslenkungsparameter sowie einer Optimierung der Kristallgestalt erfolgte schließlich eine numerische Absorptionskorrektur.

Die Tabellen 10-1 bis 10-3 enthalten die aus der Strukturbestimmung resultierenden kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome. Die wichtigsten Abstände und Winkel in $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 10-4 wiedergegeben.

Tab. 10-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: orthorhombisch
Raumgruppe	: Cmca (Nr.64)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: a = 2129,3(2)
	: b = 1401,7(1)
	: c = 1459,0(1)
Zahl der Formeleinheiten	: 8
Zellvolumen [10^6pm^3]	: 4354,7(6)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,300
Molmasse [g/mol]	: 753,79
Kristallfarbe	: intensiv rot
μ [mm^{-1}]	: 5,200
F (000)	: 2904
Meßgerät	: IPDS II (STOE)
Scan-Modus	: 161 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 173(2)
Meßbereich	: $4,46^\circ < 2\theta < 55,00^\circ$
Indexbereich	: $-30 < h < 31$
	: $-20 < k < 20$
	: $-21 < l < 21$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol.C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F^2 -Werten
Zahl der gemessenen Reflexe	: 31038
davon symmetrieunabhängig	: 2574
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 2235
Parameter	: 173
Restelektronendichte	: 0,611 / -0,617
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,0607 ; 0,0220
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0182 ; 0,0323
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0243 ; 0,0333
Goodness-of-fit	: 1,092

Tab. 10-2 : Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [10^{-4} pm^2]

	x / a	y / b	z / c	U_{eq} / U_{iso}
Er	0,20070(1)	0	0	0,01540(5)
Ru	0	0,28574(2)	0,25952(2)	0,01932(7)
Cl1	0	0,16363(7)	0,14609(6)	0,0293(2)
Cl2	0,11070(2)	0,28126(5)	0,25314(5)	0,0341(2)
Cl3	0	0,39993(7)	0,13842(6)	0,0316(2)
Cl4	0	0,16642(8)	0,37598(7)	0,0380(2)
N1	0	0,3738(2)	0,3422(2)	0,0249(7)
N2	1/4	0,2218(2)	1/4	0,0176(5)
O1	0	0,4313(2)	0,3987(2)	0,0430(8)
O2	0,24908(9)	0,2666(1)	0,1751(1)	0,0243(4)
O3	1/4	0,1340(2)	1/4	0,0285(5)
O4	0,2542(1)	0,9561(2)	0,1339(1)	0,0264(4)
O5	0,14021(9)	0,0668(2)	0,1187(1)	0,0265(4)
O6	0,14038(8)	0,8728(1)	0,0556(1)	0,0261(4)
O7	0,26480(8)	0,1276(1)	0,0396(1)	0,0250(4)
O8	0,1270(1)	0,0305(2)	0,3059(2)	0,0353(5)
O9	0,1244(1)	0,2984(2)	0,0309(2)	0,0404(6)
H41	0,284(2)	0,989(3)	0,149(3)	0,05(1)
H42	0,253(2)	0,901(3)	0,156(2)	0,05(1)
H51	0,106(2)	0,090(3)	0,114(2)	0,034(9)
H52	0,145(2)	0,054(3)	0,169(3)	0,05(1)
H61	0,137(2)	0,825(3)	0,026(3)	0,06(1)
H62	0,137(2)	0,856(3)	0,117(3)	0,07(1)
H71	0,264(2)	0,164(3)	0,087(3)	0,06(1)
H72	0,297(2)	0,143(3)	0,014(2)	0,04(9)
H81	0,099(2)	0,998(3)	0,311(3)	0,06(1)
H82	0,115(3)	0,070(4)	0,317(4)	0,09(2)
H91	0,087(2)	0,316(3)	0,011(3)	0,06(1)
H92	0,118(3)	0,299(4)	0,072(3)	0,08(2)

Während die Atome Cl1, Cl3, Cl4, N1, O1 sowie Ru die spezielle Wyckoffposition 8f besetzen, nehmen N2 und O3 die spezielle 8e-Lage ein. Das Erbiumkation zeichnet sich dagegen durch eine 8d-Position aus. Alle übrigen Atome belegen die allgemeine Wyckofflage 16g. Es gilt : $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ [36]

Tab. 10-3 : Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [10⁻⁴ pm²]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Er	0,0132(1)	0,0224(2)	0,0224(1)	0,000	0,000	-0,0063(1)
Ru	0,0199(4)	0,0318(5)	0,0362(5)	0,000	0,000	-0,0158(4)
Cl1	0,0131(2)	0,0488(4)	0,0405(3)	0,0016(2)	-0,0024(2)	-0,0188(4)
Cl2	0,0312(4)	0,0306(5)	0,0330(5)	0,000	0,000	0,0029(4)
Cl3	0,0455(5)	0,0327(6)	0,0357(5)	0,000	0,000	0,0036(4)
Cl4	0,016(1)	0,031(2)	0,028(2)	0,000	0,000	-0,007(1)
N1	0,01710(7)	0,01491(8)	0,01420(7)	0,000	0,000	-0,00007(6)
N2	0,014(1)	0,020(2)	0,019(1)	0,000	0,0014(9)	0,000
O1	0,038(2)	0,042(2)	0,050(2)	0,000	0,000	-0,027(2)
O2	0,0248(7)	0,024(1)	0,0240(8)	0,0012(8)	0,0010(7)	0,0073(7)
O3	0,041(1)	0,015(1)	0,030(1)	0,000	-0,002(1)	0,000
O4	0,036(1)	0,020(1)	0,0239(9)	-0,0018(8)	-0,0119(8)	0,0005(8)
O5	0,027(1)	0,034(1)	0,0193(9)	0,0109(8)	0,0029(7)	-0,0004(8)
O6	0,0321(9)	0,022(1)	0,0240(9)	-0,0081(7)	0,0042(7)	0,0016(8)
O7	0,0276(9)	0,023(1)	0,0243(9)	-0,0082(7)	0,0052(7)	-0,0047(8)
O8	0,028(1)	0,036(1)	0,042(1)	-0,003(1)	0,0020(8)	0,004(1)
O9	0,035(1)	0,037(1)	0,049(1)	-0,0037(9)	0,018(1)	-0,007(1)

Tab. 10-4 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

Er-O4	234,2(2) 2x	O4-Er-O5	75,92(7)	O4-Er-O4	121,9(1)
Er-O5	235,2(2) 2x	O4-Er-O5	140,83(7) 2x		
Er-O6	234,3(2) 2x	O4-Er-O6	77,17(7) 2x	Cl1-Ru-Cl2	87,34(2) 2x
Er-O7	232,3(2) 2x	O4-Er-O6	139,02(7) 2x	Cl1-Ru-Cl3	88,14(4)
		O4-Er-O7	73,12(7) 2x	Cl1-Ru-Cl4	89,49(4)
Ru-Cl1	238,1(1)	O5-Er-O5	113,6(1)	Cl2-Ru-Cl2	174,55(3)
Ru-Cl2	236,0(1) 2x	O5-Er-O6	69,62(7) 2x	Cl2-Ru-Cl3	89,35(2)
Ru-Cl3	238,4(1)	O5-Er-O6	75,38(7) 2x	Cl2-Ru-Cl4	90,54(2)
Ru-Cl4	238,4(1)	O5-Er-O7	80,35(7) 2x	Cl3-Ru-Cl4	177,63(4)
Ru-N1	172,6(3)	O5-Er-O7	144,19(7) 2x	N1-Ru-Cl1	179,7(1)
		O6-Er-O6	113,49(9)	N1-Ru-Cl2	92,67(2) 2x
N1-O1	115,3(4)	O6-Er-O7	79,74(7) 2x	N1-Ru-Cl3	92,2(1)
N2-O2	126,1(2)	O6-Er-O7	145,32(7) 2x	N1-Ru-Cl4	90,2(1)
N2-O3	123,1(4) 2x	O7-Er-O7	108,05(9)	O1-N1-Ru	178,7(3)

O2...H42	191,0	O8-H81	76(5)	2x	O4-H42...O2	165(6)
O2...H71	194,6	O8-H82	63(6)	2x	O7-H71...O2	166(6)
O8...H41	208,8	O9-H91	88(5)	2x	H81-O8...H41	122(6)
O8...H52	206,6	O9-H92	62(5)	2x	H81-O8...H52	110(5)
O9...H61	193,4	H41-O4-H42	116(4)	2x	H82-O8...H41	122(5)
O9...H72	197,2	H51-O5-H52	108(3)	2x	H82-O8...H52	101(5)
Cl2...H62	223,6	H61-O6-H62	108(4)	2x	H41...O8...H52	100(5)
O4-H41	82(4)	H71-O7-H72	104(4)	2x	H91-O9...H61	104(5)
O4-H42	84(4)	H81-O8-H82	100(5)	2x	H91-O9...H72	122(4)
O5-H51	80(4)	H91-O9-H92	97(6)	2x	H92-O9...H61	118(6)
O5-H52	76(4)	O4-H41...O8	161(4)		H92-O9...H72	120(5)
O6-H61	80(4)	O5-H52...O8	161(5)		H61...O9...H72	96(5)
O6-H62	93(4)	O6-H61...O9	173(5)		H42...O2...H71	130(5)
O7-H71	87(4)	O7-H72...O9	169(5)		O2-N2-O2	120,2(3)
O7-H72	82(4)	O6-H62...Cl2	162(6)		O2-N2-O3	119,9(1) 2x

10.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert mit orthorhombisch C-zentriertem Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Cmca . Die Elementarzelle ist gegeben durch die Gitterkonstanten $a = 2129,3(2) \text{ pm}$, $b = 1401,7(1) \text{ pm}$ und $c = 1459,0(1) \text{ pm}$. Sie umfaßt bei einem Volumen von $4354,7(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ acht Formeleinheiten sowie siebzehn verschiedene Atomlagen, darunter eine Erbium- und eine Rutheniumlage. Das Rutheniumatom, die Chloratome Cl1, Cl3 und Cl4, das Sauerstoffatom O1 und das Stickstoffatom N1 nehmen darin

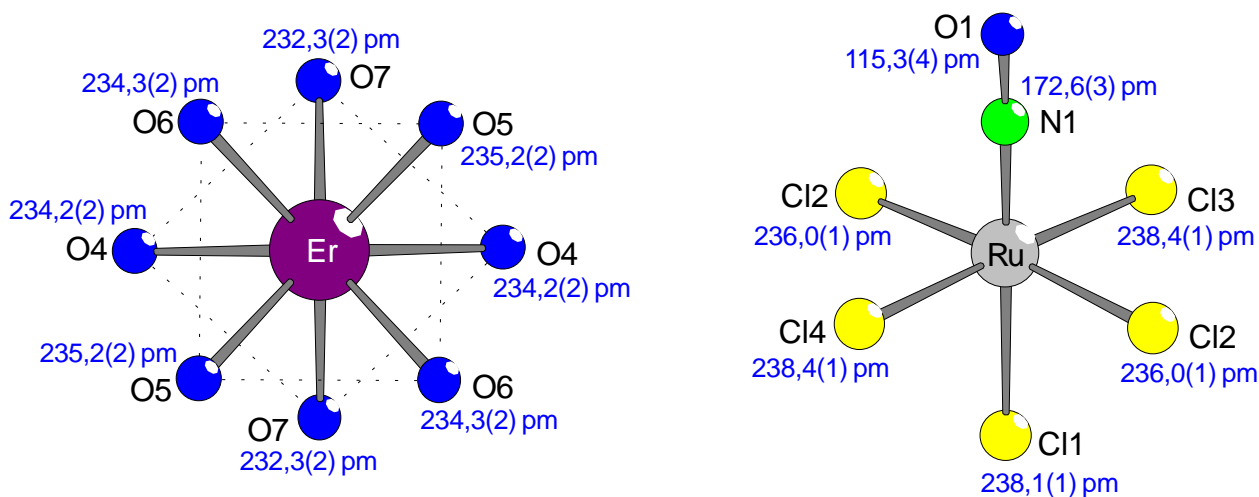


Abb. 10-1 : Quadratisches $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ -Antiprisma und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder

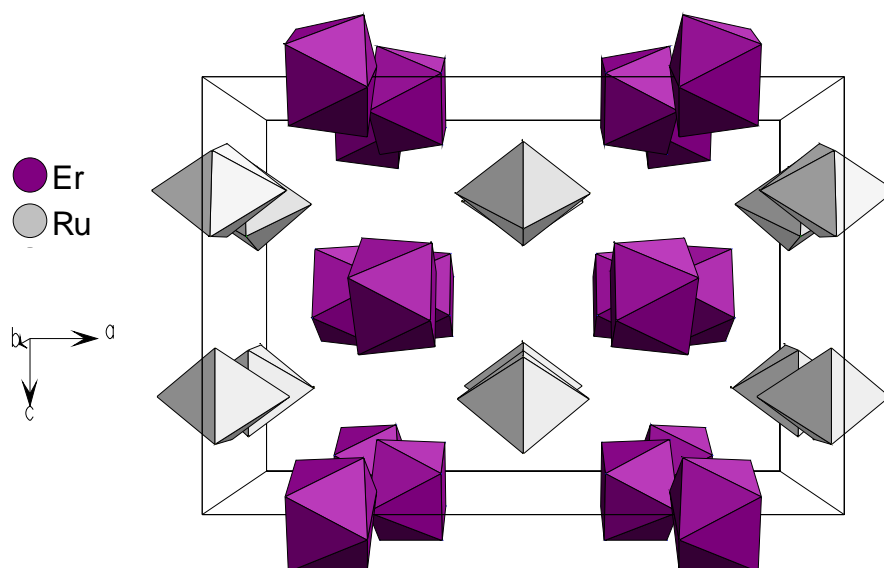


Abb. 10-2 : Anordnung von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anionen und $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ -Kationen

die spezielle Wyckoff-Position 8f ein. Die Atome N2 und O3 belegen die Lage 8e und das Erbiumkation die 8d-Lage. Alle übrigen Atome besetzen die allgemeine Wyckoffposition 16g. Während das Seltenerdion mit einer Solvathülle aus acht Hydratwassermolekülen umgeben ist, wird das Rutheniumatom durch fünf Chloratome und eine Nitrosylgruppe koordiniert. Die Liganden ordnen sich im Fall des f-Metalls quadratisch-antiprismatisch, im Fall des d-Metalls in oktaedrischer Gestalt um das Zentralteilchen an (Abb.10-1). In den Koordinationssphären sind dabei jedoch nur vier Sauerstoff- und vier Chloratome kristallographisch unterscheidbar. Das $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ -Kation weist mit Erbium-Sauerstoff-Abständen von 234,2(2) bis 235,2(2) pm sowie O-Er-O-Winkeln im Bereich von $69,62(7)^\circ$ und $79,74(7)^\circ$ eine relativ geringe Abweichung von der perfekten Polyedergestalt auf. Eine entsprechende Tendenz findet man im $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anion, in dem der Ruthenium-Stickstoff-Abstand

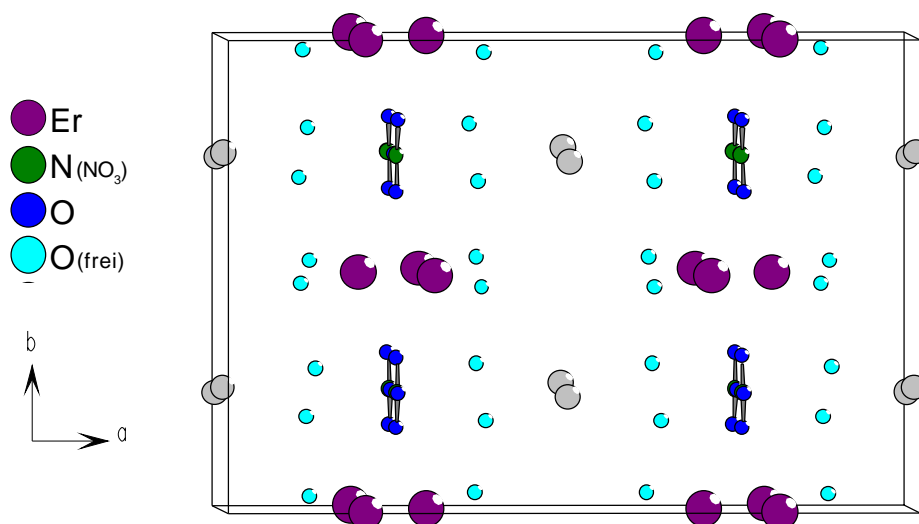


Abb. 10-3 : Eingliederung der freien H_2O -Moleküle und NO_3^- -Gruppen in die CsCl-Struktur der Schweratome

115,3(4) pm beträgt und die Ruthenium-Chlor-Bindungen zwischen 236,0(1) pm bis 238,4(1) pm variieren. Mit Werten von $87,34(2)^\circ$ bis $90,54(2)^\circ$ zeigen dabei auch die Cl-Ru-X-Winkel ($X = \text{Cl}, \text{N}$) eine ausgesprochen geringe Abweichung vom Oktaeder. Im Kristallgitter ordnen sich $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder und quadratische $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ -Antiprismen in alternierenden Schichten an (Abb.10-2). Dabei ist jedes Polyeder verzerrt kubisch von acht Polyedern des jeweils anderen Typs umgeben, und die Abfolge der Schweratome entspricht somit dem bekannten CsCl-Strukturtyp.

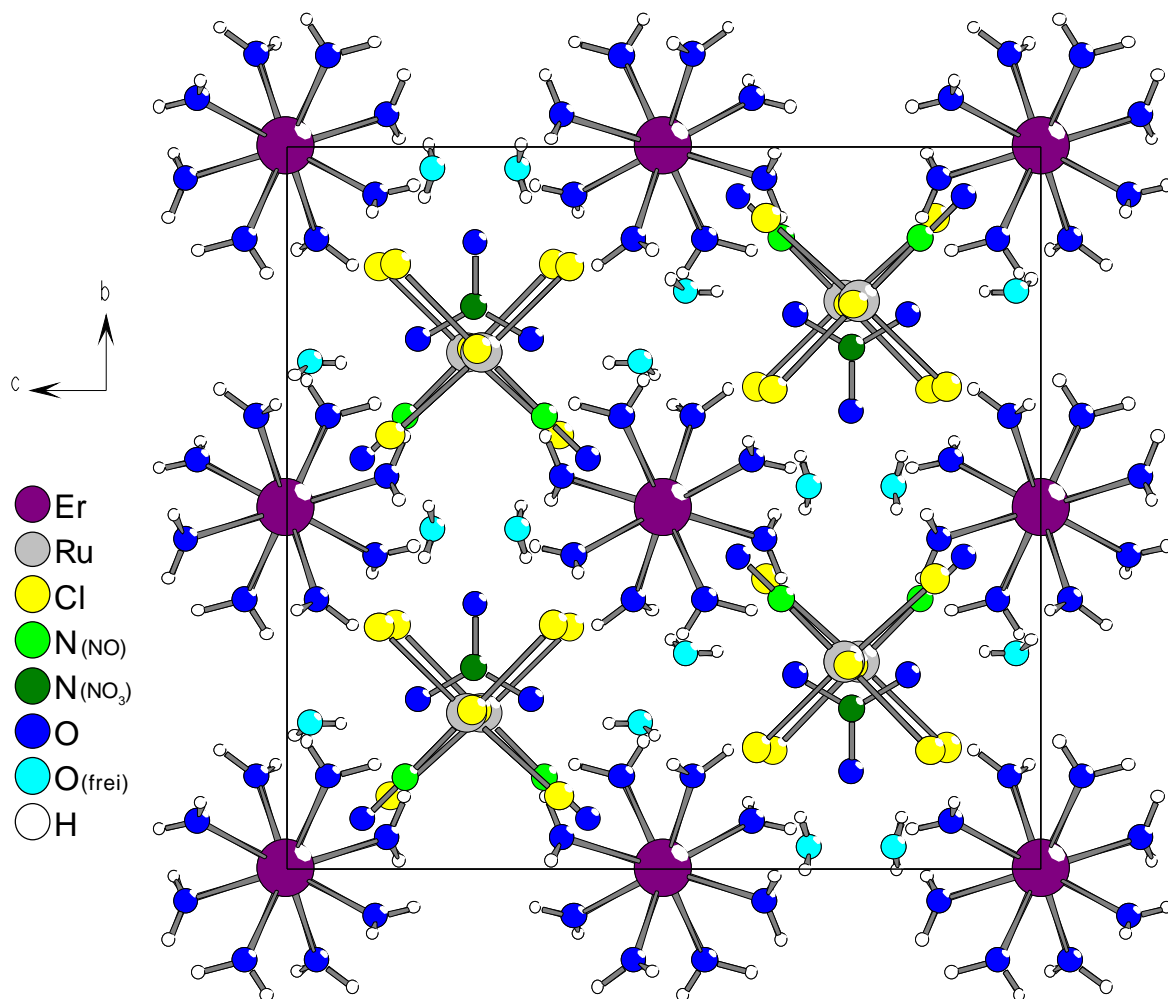


Abb. 10-4 : Projektion der Elementarzelle von $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ auf (100).

Neben den beiden komplexen Erbium- und Ruthenationen enthält die Elementarzelle von $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit eine nicht koordinierende Nitratgruppe sowie vier freie Kristallwassermoleküle, die auf zwei kristallographisch unterscheidbare Sauerstofflagen (O8,O9) zurückzuführen sind (Abb.10-4). Damit ist eine Formulierung der vorliegenden Verbindung als komplexes Salz gemäß $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ möglich. Mit Stickstoff-Sauerstoff-Abständen von 126,1(2) und 123,1(4) pm sowie O-N2-O-Winkeln von $119,9(1)^\circ$ und $120,2(3)^\circ$ zeigt das NO_3^- -Ion keinerlei Auffälligkeit. Abbildung 10-3 verdeutlicht, daß das planare Nitration parallel zur (100)-Ebene ausgerichtet und dabei in die

$[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ -Schichten eingebettet ist. Darüber hinaus wird aus der Darstellung ersichtlich, daß sich die ungebundenen H_2O -Moleküle zu Hydratwasserschichten gruppieren, die zwischen den Schweratomschichten angeordnet sind. Die Lagefixierung der ungebundenen Teilchen erfolgt im Kristall durch Einbindung in ein dreidimensionales Wasserstoffbrücken-

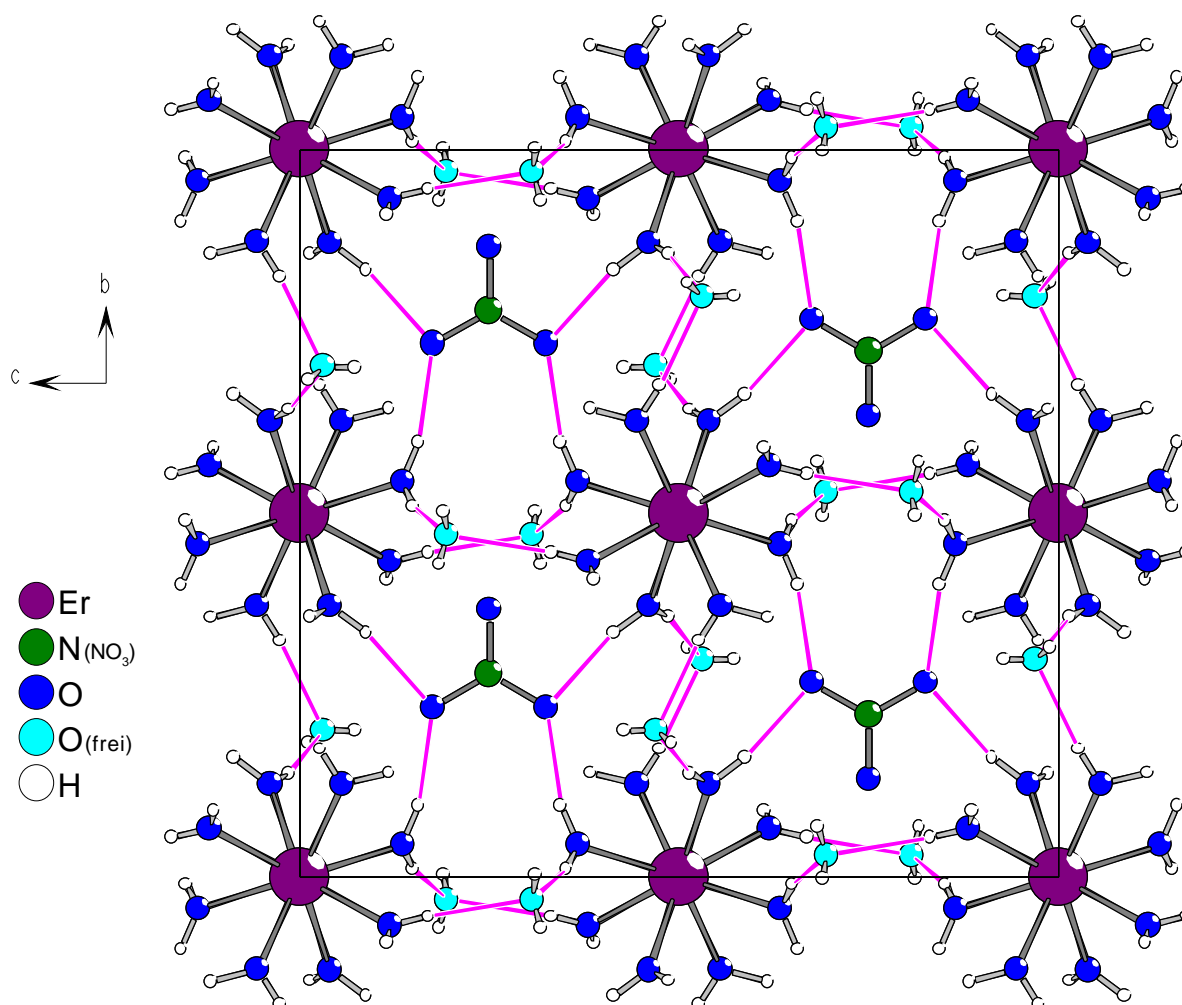


Abb. 10-5 : O-H...O-Brückensystem in $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

system, das bedingt durch den hohen Wassergehalt im Erbiumsalze ausgebildet wird. Hierin fungiert das Nitratanion ebenso wie die Chlorliganden des d-Metalls naturgemäß als H-Brücken-Akzeptor. Da in der vorliegenden Verbindung die Lagen der Protonen sehr gut bestimmt werden konnten, ist zudem eine klare Funktionszuordnung der verschiedenen H_2O -Moleküle innerhalb des H-Brückensystems möglich. So treten die ungebundenen Wassermoleküle ausschließlich als Wasserstoffbrückakzeptor auf, während das koordinativ gebundene Kristallwasser ausschließlich als H-Brücken-Donator agiert. Hierbei werden in den nicht koordinierenden Wassermolekülen Tetraederwinkel von $96(5)^\circ$ bis $122(6)^\circ$ und am Sauerstoffatom O2 der Nitratgruppe ein $\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}$ -Winkel von $130(5)^\circ$ beobachtet. Die in der Gesamtstruktur zwischen den Atomen O4/O2, O4/O8, O5/O8, O6/O9, O7/O2 und O7/O9 ausgebildeten O-H...O-Brücken sind in Abbildung 10-5 dargestellt. Mit Werten von 191,0 und 208,8 pm

liegen in ihnen die $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände ausnahmslos im gängigen Bereich. Dem gegenüber wird zwischen den Ruthenat- und Erbiumkomplexen nur eine einzige $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücke ($\text{O}6/\text{Cl}2$) ausgebildet (Abb.10-6). Der $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstand liegt hierin bei 223,6 pm, der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Winkel beträgt $162(6)^\circ$. Auch dies entspricht den üblichen Werten. Innerhalb der H_2O -Moleküle treten Sauerstoff-Wasserstoff-Abstände von 62(5) pm bis 93(4) pm und $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ -Winkel zwischen $97(6)^\circ$ und $116(4)^\circ$ auf. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen liegen damit die Winkel im normalen Bereich, nicht jedoch die $\text{O}-\text{H}$ -Bindungslängen, die alle deutlich zu kurz ausfallen. Letzteres kann jedoch auf eine Datenverfälschung zurückgeführt werden, die häufig bei der Ermittlung von $\text{O}-\text{H}$ -Abstände aus Röntgendaten auftritt.

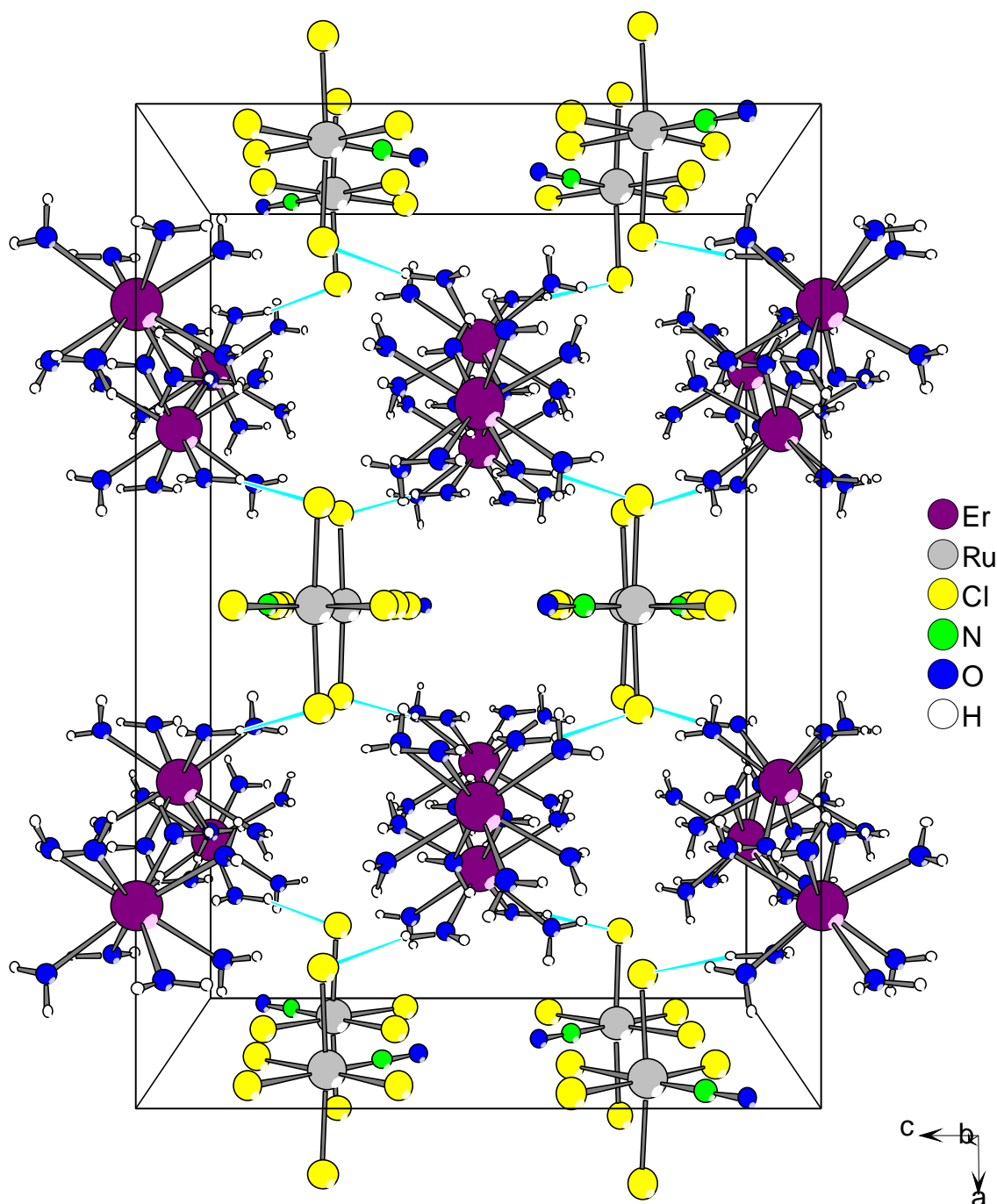


Abb. 10-6 : $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken in $\text{Er}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{NO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

11 $\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Lanthan-pentachloronitrosylruthenat(III)-tetranitrat-tetradecahydrat

11.1 Darstellung

Zur Darstellung von $\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ wurde einer auf 50 ml eingeeengten und auf ca. 80° C erwärmten wäßrigen Lösung von 2,5 mmol $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ in 20 ml Wasser 1,1 g (2,5 mmol) festes Lanthannitrat-Hexahydrat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur vollständigen Lösung des Nitrats gerührt und anschließend bei 130° C Sandbadtemperatur auf ca. 10 ml Endvolumen eingeeengt.

Ein mehrtägiger Kristallisationsversuch mit der tief dunkelroten Lösung bei Zimmertemperatur und unter normaler Raumatmosphäre führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. Daher wurde der Kristallisationsversuch im Eisschrank bei einer Temperatur von ca. 0° C wiederholt. Nach ca. 48 Stunden zeigten sich dabei erste, intensiv rote Kristalle von isometrischer Gestalt.

11.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur von $\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ wurde ein Einkristall im Kaltluftstrom (ca. -10° C) aus dem mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überzogenen Kristallisationsansatz ausgewählt und aus der wäßrigen Mutterlösung über die Paraffinschicht in ein mit Argon inertisiertes, ebenfalls gekühltes Markröhrchen überführt. Der Kristall wurde anschließend bei 173(2) K auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen.

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte aus dem so erhaltenen Datensatz, wobei mit Hilfe der direkten Methoden zuerst die Schweratomlagen ermittelt und in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Lagen der übrigen Atome bestimmt wurden.

Eine Rechnung mit festen Besetzungsfaktoren führte dabei jedoch zu drei Chlorigen und aufgrund der im Kristall vorhandenen Symmetrie somit zu einer sechsfachen Koordination des Rutheniums durch Chlor. Dies wäre allerdings nur mit einem Verlust der Nitrosylgruppe und gleichzeitig mit einer Oxidation des Rutheniums auf +IV zu erklären gewesen. Eine derartige Änderung der Koordinationssphäre des Rutheniums wurde jedoch weder in den eigenen experimentellen Arbeiten beobachtet, noch in der Literatur beschrieben. Daher wurde einer anderen Interpretationsmöglichkeit nachgegangen, gemäß der eine Fehlordnung der NO-Gruppe vorliegt. Zur Überprüfung wurden in einer weiteren Rechnung die Besetzungsfaktoren aller drei Chlorigen freigegeben. Hierbei blieb eine Halogenlage (Cl3) im Rahmen der Standardabweichung voll besetzt, während für die Chlorigen Cl1 und Cl2 eine deutliche Unterbesetzung erhalten wurde. Anhand einer Differenzfourier-Karte durch die Ebene der

betroffenen Chlorliganden wurde dann überprüft, ob in der Nähe der beiden unterbesetzten Lagen zusätzliche Elektronendichte vorhanden war, deren Intensität und räumliche Anordnung einer fehlgeordneten Nitrosylgruppe entspricht.

Da entsprechende Peaks im passenden Abstand in der Differenzfourier-Karte (Abb.11-1) gefunden werden konnten, wurden für die fehlgeordnete Nitrosylgruppe entsprechende Atomlagen eingelesen. Hierbei war jedoch zu berücksichtigen, daß sich zum einen für jede betroffene Cl/NO-Ligandenposition die Besetzung in der Summe zu einer voll besetzten Lage addieren muß. Zum anderen ist zu berücksichtigen, daß auf je drei Cl-Liganden nur eine NO-Gruppe kommt, also ein Cl : N/O-Verhältnis von 1,5 zu 0,5 vorliegen muß. Während sich die erste Kopplung der beiden unterbesetzten Cl-Lagen mit der jeweiligen NO-Lage sehr einfach realisieren läßt, konnte der zweite Aspekt, die Kopplung der Cl-Lagen sowie der N- bzw. O-Lagen untereinander, nur über einen Umweg gelöst werden, da das verwendete Programm

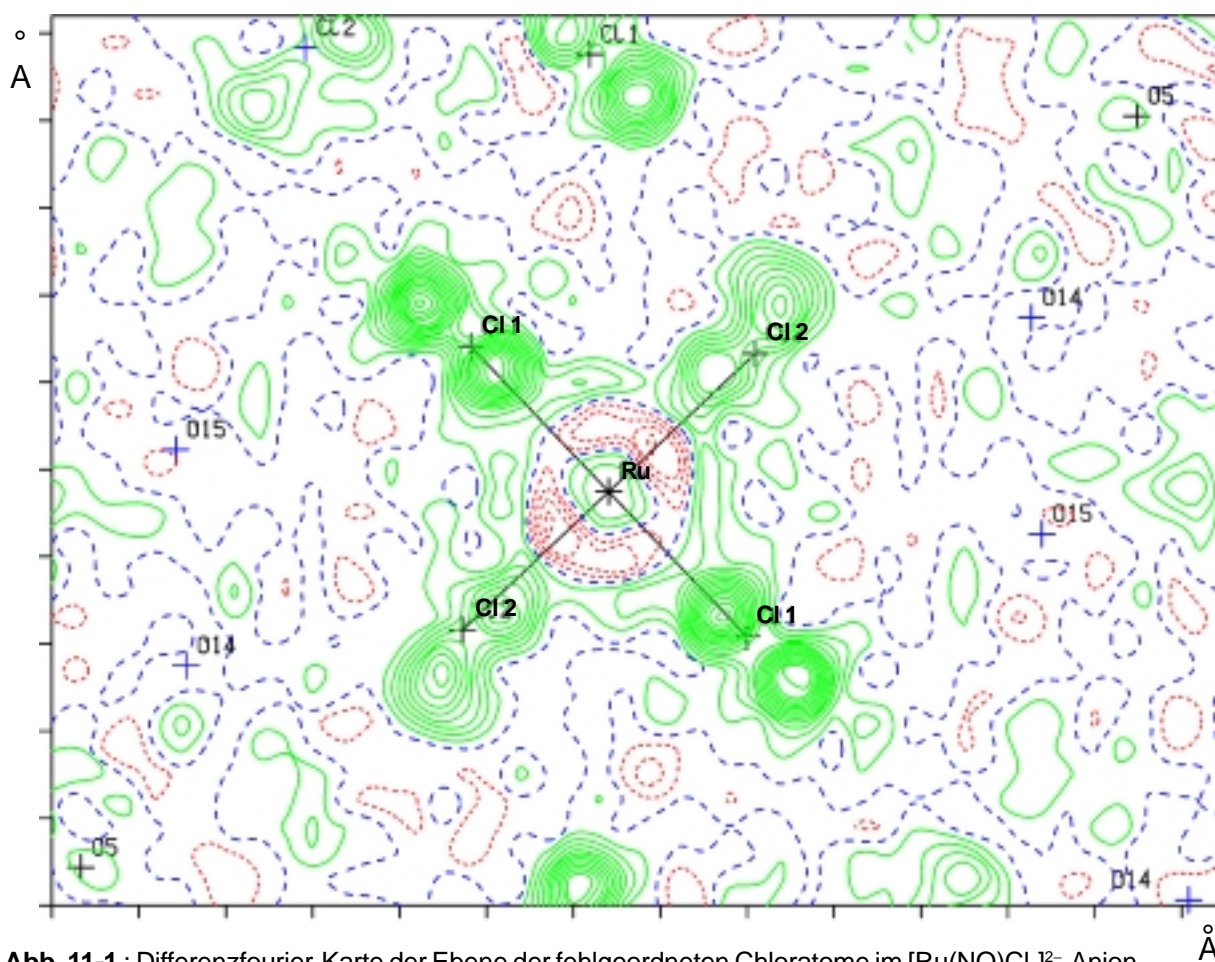


Abb. 11-1 : Differenzfourier-Karte der Ebene der fehlgeordneten Chloratome im $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anion.

SHELX97 eine derartige Kreuzkopplung nicht vorsieht. Im nächsten Schritt wurden daher lediglich die Besetzungen der Halogenlagen gekoppelt und die im vorangegangenen Schritt erhaltenen Besetzungen der Stickstoff- und Sauerstofflagen auf diesem Wert festgehalten. Dabei mußten sich für die Besetzungsfaktoren von Chlor, Stickstoff und Sauerstoff ganze Zahlenwerte ergeben. Anschließend werden dann bei beibehaltener Cl-Kopplung die fest-

gehaltenen N- und O-Besetzungen derart variiert, daß sich ihre Werte für jedes Cl,N/O-Paar wieder zu eins addierten.

Während in dieser Rechnung die Auslenkungsparameter der übrigen Atomlagen anisotrop verfeinert werden konnten, gelang für die fehlgeordneten Atomlagen lediglich eine isotrope Verfeinerung. Nach einer Kristallgestaltoptimierung wurde abschließend eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle konnten allerdings auch nach erfolgter Absorptionskorrektur nicht in eindeutiger Weise ermittelt werden.

Die im Rahmen der Strukturbestimmung erhaltenen kristallographischen Daten sowie die Lage- und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 2-1 bis 2-3 wiedergegeben. Ein Vergleich der isotropen Auslenkungsparameter der fehlgeordneten Atomlagen bestätigt dabei das angenommene Cl/NO-Verhältnis, während eine Analyse der Besetzungsfaktoren zeigt, daß die Nitrosylgruppe unter geringfügiger Bevorzugung einer Polyederachse auf vier mögliche Oktaederpositionen verteilt ist. Tabelle 2-4 enthält darüber hinaus die berechneten Abstände und Winkel in $\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 11-1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Kristallsystem	: monoklin
Raumgruppe	: $P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterkonstanten [pm], [grad]	: $a = 692,25(7)$
	: $b = 1650,7(1)$ $\beta = 93,80(1)$
	: $c = 1311,9(1)$
Zahl der Formeleinheiten	: 2
Zellvolumen [10^6pm^3]	: 1495,8 (2)
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	: 2,349
Molmasse [g/mol]	: 1086,38
Kristallfarbe	: intensiv rot
μ [mm^{-1}]	: 3,852
F (000)	: 988
Meßgerät	: IPDS II (STOE)
Scan-Modus	: 157 Bilder in 2° -Schritten
verwendete Strahlung	: Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Monochromator	: Graphit
Meßtemperatur [K]	: 173(2)
Meßbereich	: $3,98^\circ < 2\theta < 61,72^\circ$
Indexbereich	: $-9 < h < 9$
	: $-23 < k < 23$
	: $-18 < l < 18$
Streufaktoren	: nach International Tables, Vol,C [31]
Datenkorrektur	: Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktor
Absorptionskorrektur	: numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
verwendete Programme	: X-RED [32], X-SHAPE [33]
Strukturbestimmung	: SHELXS-97 [34], SHELXL-97 [35]
Strukturverfeinerung	: „Full-Matrix“-least-squares mit F^2 -Werte
Zahl der gemessenen Reflexe	: 28134
davon symmetrieunabhängig	: 4685
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 3748
Parameter	: 196
Restelektronendichte	: 1,363 / -1,782
R_{int} ; $R(\sigma)$: 0,0800 ; 0,0413
$R1$; $wR2$ [$I_0 > 2\sigma(I)$]	: 0,0406 ; 0,1015
$R1$; $wR2$ (alle Daten)	: 0,0524 ; 0,1062
Goodness-of-fit	: 1,061

Tab. 11-2 : Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [10^{-4} pm^2]

	x / a	y / b	z / c	Besetzung	$U_{\text{eq}} / U_{\text{iso}}$
La	0,49771(3)	0,31199(1)	0,84992(2)		0,02001(9)
Ru	0	0	0		0,0278(1)
Cl1	0,3032(4)	0,5168(1)	0,5821(2)	0,714(7)	0,0332(6)
Cl2	0,1373(3)	0,4655(1)	0,3493(2)	0,786(7)	0,0341(5)
Cl3	0,0103(2)	0,36220(7)	0,5547(1)		0,0348(3)
N1	0,245(3)	0,525(1)	0,562(2)	0,28592	0,034(6)
N2	0,132(4)	0,468(2)	0,395(3)	0,21408	0,049(8)
O1	0,393(3)	0,538(1)	0,605(1)	0,28592	0,043(3)
O2	0,212(4)	0,452(2)	0,320(2)	0,21408	0,050(5)
N3	0,7901(6)	0,4550(2)	0,8792(3)		0,0268(7)
N4	0,1819(5)	0,2154(2)	0,7221(3)		0,0241(7)
O3	0,2336(5)	0,4115(2)	0,7825(3)		0,0313(7)
O4	0,1425(4)	0,2447(2)	0,8080(3)		0,0281(6)
O5	0,3061(6)	0,3579(3)	0,9961(3)		0,0402(9)
O6	0,4298(6)	0,1793(3)	0,9495(4)		0,048(1)
O7	0,7444(5)	0,2101(2)	0,8080(3)		0,0349(8)
O8	0,7168(6)	0,2976(2)	0,0121(3)		0,0377(8)
O9	0,5801(6)	0,3630(3)	0,6692(3)		0,0388(8)
O10	0,8469(5)	0,3896(2)	0,8402(3)		0,0356(8)
O11	0,6094(5)	0,4595(2)	0,8932(3)		0,0319(7)
O12	0,3566(5)	0,2216(2)	0,6991(3)		0,0320(7)
O13	0,8980(6)	0,5107(2)	0,9023(3)		0,0407(9)
O14	0,0589(6)	0,1837(2)	0,6648(3)		0,0346(8)
O15	0,6986(6)	0,4135(2)	0,1577(3)		0,0384(8)

Das Rutheniumatom nimmt die spezielle Wyckoff-Lage 2a ein, die übrigen Atome besetzen die allgemeine 4e-Lage. Es gilt : $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [36]

Tab. 11-3 : Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [10^{-4} pm^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La	0,0174(1)	0,0220(1)	0,0208(1)	0,00094(8)	0,00259(8)	0,00083(8)
Ru	0,0406(3)	0,0214(2)	0,0213(2)	−0,0018(2)	0,0005(2)	−0,0034(2)
Cl1	0,038(1)	0,0285(9)	0,034(1)	−0,0060(8)	0,0020(9)	0,0041(7)
Cl2	0,0388(9)	0,0340(8)	0,030(1)	0,0076(6)	0,0036(7)	0,0015(6)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cl3	0,0466(7)	0,0229(5)	0,0342(6)	−0,0008(4)	−0,0023(5)	0,0047(4)
N3	0,027(2)	0,025(2)	0,029(2)	0,000(1)	−0,000(1)	0,002(2)
N4	0,026(2)	0,024(2)	0,023(2)	0,001(1)	0,003(1)	0,000(1)
O3	0,025(2)	0,036(2)	0,032(2)	0,005(1)	0,002(1)	0,012(1)
O4	0,022(1)	0,035(2)	0,027(2)	−0,002(1)	0,003(1)	−0,007(1)
O5	0,040(2)	0,056(3)	0,026(2)	0,001(2)	0,013(2)	−0,002(2)
O6	0,039(2)	0,050(2)	0,055(3)	−0,016(2)	−0,010(2)	0,027(2)
O7	0,023(2)	0,036(2)	0,047(2)	0,002(1)	0,005(1)	−0,010(2)
O8	0,037(2)	0,039(2)	0,034(2)	0,005(2)	−0,012(2)	−0,004(2)
O9	0,042(2)	0,046(2)	0,030(2)	−0,006(2)	0,011(2)	0,006(2)
O10	0,025(2)	0,025(2)	0,058(2)	−0,001(1)	0,009(2)	−0,003(2)
O11	0,029(2)	0,024(2)	0,043(2)	−0,001(1)	0,007(1)	−0,002(1)
O12	0,027(2)	0,040(2)	0,031(2)	−0,006(1)	0,007(1)	−0,009(2)
O13	0,039(2)	0,039(2)	0,043(2)	−0,016(2)	−0,001(2)	−0,004(2)
O14	0,035(2)	0,036(2)	0,032(2)	−0,003(1)	−0,006(1)	−0,006(1)
O15	0,043(2)	0,025(2)	0,047(2)	−0,000(1)	0,001(2)	0,000(2)

Tab. 11-4 : Interatomare Abstände [pm] und Winkel [grad]

La-O3	257,1(3)	N3-O10	126,9(5)	O6...O1	274,8
La-O4	272,1(3)	N3-O11	127,9(5)	O6...O2	308,6
La-O5	252,0(4)	N3-O13	121,1(5)	O6...O9	307,9
La-O6	260,8(4)	N4-O4	127,2(5)	O7...O4	281,5
La-O7	248,5(4)	N4-O12	126,9(5)	O7...O14	300,0
La-O8	254,1(4)	N4-O14	121,7(5)	O8...O14	301,4
La-O9	261,5(4)			O7...O15	284,0
La-O10	274,6(4)	O1...Cl1	76(2)	O8...O15	271,3
La-O11	260,5(4)	O2...Cl2	70(3)	O11...O15	303,3
La-O12	261,5(4)	N1...Cl1	49(7)	O14...O15	296,2
		N2...Cl2	60(7)		
Ru-Cl1	231,1(3)	O3...Cl1	321,4	O3-La-O4	65,1(1)
Ru-Cl2	232,1(2)	O6...Cl1	330,0	O3-La-O5	70,8(1)
Ru-Cl3	238,5(1)	O3...O10	285,3	O3-La-O6	124,1(1)
Ru-N1	188(2)	O3...O15	302,2	O3-La-O7	147,1(1)
Ru-N2	179(4)	O5...O12	296,9	O3-La-O8	136,0(1)
N1-O1	116(3)	O5...O13	295,4	O3-La-O9	71,0(1)
N2-O2	118(4)	O5...O14	296,7	O3-La-O10	107,1(1)

O3-La-O11	70,9(1)	O7-La-O9	79,8(1)	N1-Ru-Cl2	89,4(7)
O3-La-O12	83,2(1)	O7-La-O10	71,7(1)	N1-Ru-Cl3	85,8(7)
O4-La-O5	76,2(1)	O7-La-O11	118,9(1)	N1-Ru-Cl3	94,2(7)
O4-La-O6	64,4(1)	O7-La-O12	71,0(1)	N2-Ru-Cl1	84(1)
O4-La-O7	107,7(1)	O8-La-O9	129,5(1)	N2-Ru-Cl1	96(1)
O4-La-O8	127,8(1)	O8-La-O10	66,7(1)	N2-Ru-Cl2	8(1)
O4-La-O9	101,4(1)	O8-La-O11	75,7(1)	N2-Ru-Cl2	172(1)
O4-La-O10	165,4(1)	O8-La-O12	138,8(1)	N2-Ru-Cl3	87(1)
O4-La-O11	132,6(1)	O9-La-O10	64,0(1)	N2-Ru-Cl3	93(1)
O4-La-O12	47,7(1)	O9-La-O11	79,5(1)	N1-Ru-N2	85(1)
O5-La-O6	75,5(2)	O9-La-O12	65,9(1)	N1-Ru-N2	96(1)
O5-La-O7	140,9(1)	O10-La-O11	47,5(1)		
O5-La-O8	72,9(1)	O10-La-O12	121,1(1)	O1-N1-Ru	176(2)
O5-La-O9	138,7(1)	O11-La-O12	142,0(1)	O2-N2-Ru	174(3)
O5-La-O10	113,9(1)			O10-N3-O11	116,0(4)
O5-La-O11	73,6(1)	Cl1-Ru-Cl2	89,08(7)	O10-N3-O13	123,0(4)
O5-La-O12	123,9(1)	Cl1-Ru-Cl2	90,92(7)	O11-N3-O13	120,9(4)
O6-La-O7	72,1(2)	Cl1-Ru-Cl3	88,07(6)	O4-N4-O12	116,3(4)
O6-La-O8	67,6(1)	Cl1-Ru-Cl3	91,93(6)	O4-N4-O14	121,9(4)
O6-La-O9	141,4(2)	Cl2-Ru-Cl3	89,05(5)	O12-N4-O14	121,8(4)
O6-La-O10	127,1(1)	Cl2-Ru-Cl3	90,95(5)		
O6-La-O11	137,4(2)			N3-O10-La	94,7(2)
O6-La-O12	80,2(1)	N1-Ru-Cl1	6,1(7)	N3-O11-La	101,2(3)
O7-La-O8	75,0(1)	N1-Ru-Cl1	173,9(7)	N4-O12-La	100,4(3)
		N1-Ru-Cl2	90,6(7)	N4-O4-La	95,2(2)

11.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im primitiv-monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle wird definiert durch die Gitterkonstanten $a = 692,25(7)$ pm, $b = 1650,7(1)$ pm, $c = 1311,9(1)$ pm sowie $\beta = 93,80(1)^\circ$ und beinhaltet zwei Formeleinheiten bei einem Volumen von $1495,8(2) \cdot 10^6$ pm³. Mit Ausnahme des Rutheniums, das mit 2a eine spezielle Wyckoffposition besetzt, nehmen dabei alle übrigen Atome die allgemeine Lage 4e ein.

Das Rutheniumatom wird in der vorliegenden Verbindung von fünf Chloratomen und einem Nitrosylliganden in oktaedrischer Anordnung koordiniert. Hierbei ist die NO-Gruppe jedoch über zwei Oktaederachsen fehlgeordnet, so daß kristallographisch zwischen zwei verschiedenen Nitrosylgruppen differenziert werden muß. Infolge dessen sind im Ruthenatanion auch

drei Chloratome kristallographisch unterscheidbar, von denen wiederum zwei (Cl1/Cl2) eine Fehlordnung aufweisen, die derjenigen der Nitrosylliganden entspricht (Abb.11-1, Tab.11-2). Die Winkel im $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Ion nähern sich mit Werten von $88,07(6)^\circ$ bis $91,93(6)^\circ$ recht gut dem Oktaeder an. Bei den Ruthenium-Chlor-Bindungen findet man für die fehlgeordneten Chloratome Cl1 und Cl2 identische Abstandswerte von 232,1 pm, die merklich kleiner sind als der Abstand zum Chloratom Cl3 mit 238,5(1) pm. Anders verhält es sich bei den Ruthenium-Stickstoff-Bindungen, die mit 179(4) pm (N2) und 188(2) pm (N1) sehr unterschiedlich ausfallen (selbst unter Berücksichtigung der durch die Fehlordnung bedingten Ungenauigkeit). Innerhalb der NO-Gruppen weisen die Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen mit 116(3) pm und 118(4) pm wieder ähnliche Werte auf.

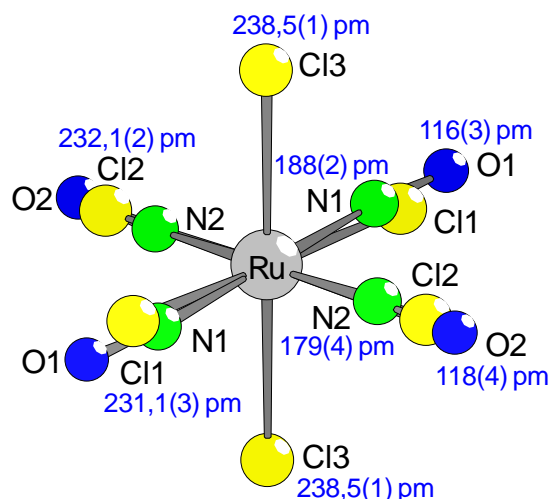


Abb. 11-1 : Fehlgeordneter $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder

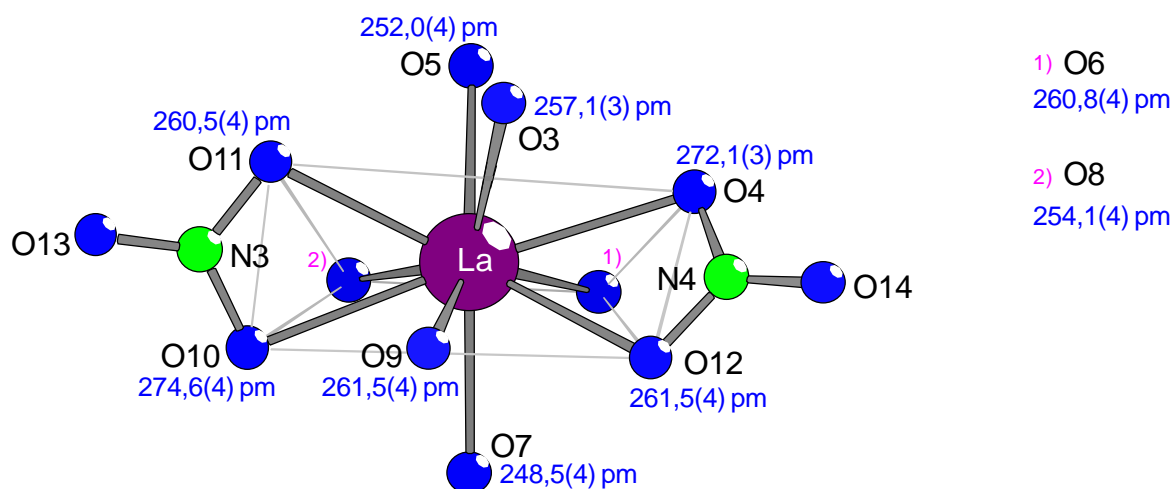


Abb. 11-2 : Stark verzerrtes vierfach überkapptes trigonales $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Prisma

Die Koordinationssphäre des Seltenerdskations wird demgegenüber von sechs Hydratwassermolekülen und zwei Nitratgruppen gebildet, die das Lanthankation in Gestalt eines vierfach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Hierbei sind die NO_3^- -Gruppen chelatisierend über die Atome O4 und O10 - O12 an das Zentralteilchen gebunden. Diese Sauerstoffatome spannen zusammen mit zwei Wasserliganden (O6 und O8) das trigonale Prisma auf. Mit O-La-O-Prismenwinkeln von $47,5(1)^\circ$ bis $80,2(1)^\circ$ und Kappenwinkeln von $70,8(1)^\circ$ bis $140,9(1)^\circ$, sowie Lanthan-Sauerstoff-Abständen zwischen 252,0(4) pm und 274,6(4) pm weist das $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Polyeder dabei eine erhebliche Verzerrung auf, die einerseits auf die unsymmetrische Überkappung und andererseits auf die zweizählige Verknüpfung der Nitrat-

gruppen zurückgeführt werden kann. So korrelieren die mit $47,7(1)^\circ$ und $47,5(1)^\circ$ besonders kleinen O-La-O-Winkel zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen innerhalb der NO_3^- -Gruppen mit O-N-O-Winkeln von $116,0(4)^\circ$ und $116,3(4)^\circ$, die ebenfalls merklich spitzer sind als die Winkel zu den terminalen Sauerstoffatomen mit $120,9(4)^\circ$ bis $123,0(4)^\circ$. Mit $121,1(5)$ und $121,7(5)$ pm sind darüber hinaus die Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen zu den terminalen Atomen O13 und O14 merklich kürzer als die Bindungen zu den verbrückenden Sauerstoffatomen mit $126,9(5)$ und $127,9(5)$ pm.

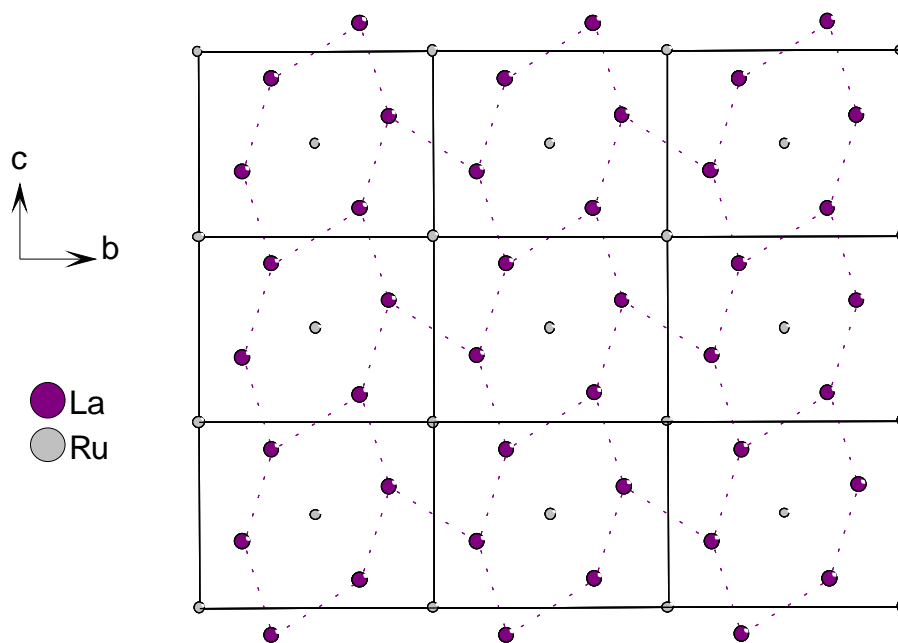


Abb. 11-4 : Anordnung der Schweratome in $\text{La}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Im Kristallgitter gruppieren sich die $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Polyeder zu ebenen Schichten parallel (100), in denen die Seltenerd-kationen ein wabenähnliches Netz aufspannen. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder bilden dabei Zwischenschichten, innerhalb derer sie exakt die Positionen der Wabenzentren besetzen (Abb. 11-3). Damit entspricht die Anordnung der Schweratome in $\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ einer verzerrten AlB_2 -Struktur. Neben den komplexen Lanthan- und Ruthenationen enthält die Seltenerdverbindung zusätzlich ein nicht koordinierendes Kristallwassermolekül (O15), dessen Einbettung in die „ AlB_2 -Struktur“ der Lanthan- und Ruthenatpolyeder in Abbildung 11-5 dargestellt ist. Unter Berücksichtigung dieses strukturellen Aufbaus kann die vorliegende Lanthanverbindung daher auch als komplexes Salz gemäß $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuliert werden.

Innerhalb der Kristallstruktur wird das freie H_2O -Molekül durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den umgebenden Komplexionen in seiner Lage fixiert. Hierbei bieten sich als mögliche H-Brückenakzeptoren neben den Chloratomen und Nitrosylliganden der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anionen auch die Nitratgruppen aus der Koordinationssphäre des Lanthankations an, während die koordinierenden und ungebundenen H_2O -Moleküle sowohl Donor- als auch Akzeptor-

funktion übernehmen können. Untersucht man die im Festkörper vorliegenden Sauerstoff-Sauerstoff- und Sauerstoff-Chlor-Abstände zwischen den potentiellen Wasserstoffbrücken-Donatoren und -Akzeptoren, so findet man sieben Sauerstoffpaare, deren O...O-Abstände

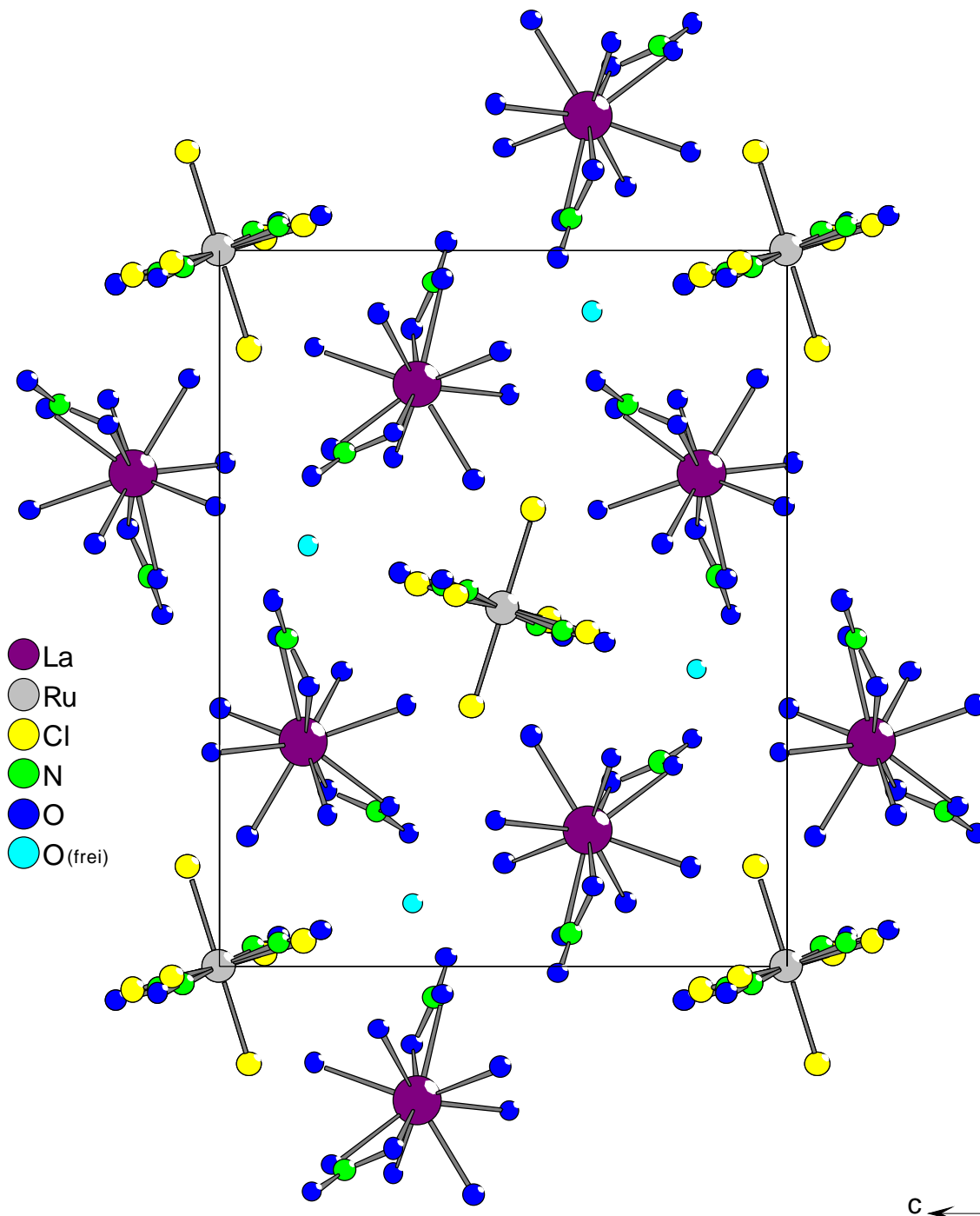


Abb. 11-4 : Projektion der Elementarzelle von $\text{La}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ auf (100)

von 285(7) bis 308(5) pm den Bedingungen für eine bindende O-H...O-Wechselwirkung genügen und die eine Verknüpfung der $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Kationen untereinander bewirken. Hierbei werden durch die Paare O3/O10, O4/O7, O5/O12, O5/O13, O5/O14, O7/O14 und O8/O14 Hydratwassermoleküle und Nitratgruppen verschiedener Lanthankomplexe verbun-

den, während das Paar O6/O9 einer H-Brücke zwischen zwei Wasserliganden entspricht. Weiterhin liegen mit O3/O15, O7/O15, O8/O15, O11/O15 und O14/O15 fünf Sauerstoffpaarungen vor, welche die $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Kationen über die H_2O -Liganden mit den freien Hydratwassermolekülen verbinden. Auch hier variieren die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände mit Werten von 271,3 bis 303,3 pm alle innerhalb des für eine $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke charakteristischen Bereichs. Eine eindeutige Zuordnung der Donor/Akzeptor-Funktion für die verschiedenen Wassermoleküle ist wie im zuvor besprochenen Erbiumsalz jedoch nicht möglich, da in der vorliegenden Verbindung die Lagen der Protonen nicht präzise ermittelt werden konnten. Abbildung 11-7 stellt die Vernetzung von $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Polyedern und freien Wassermolekülen graphisch dar.

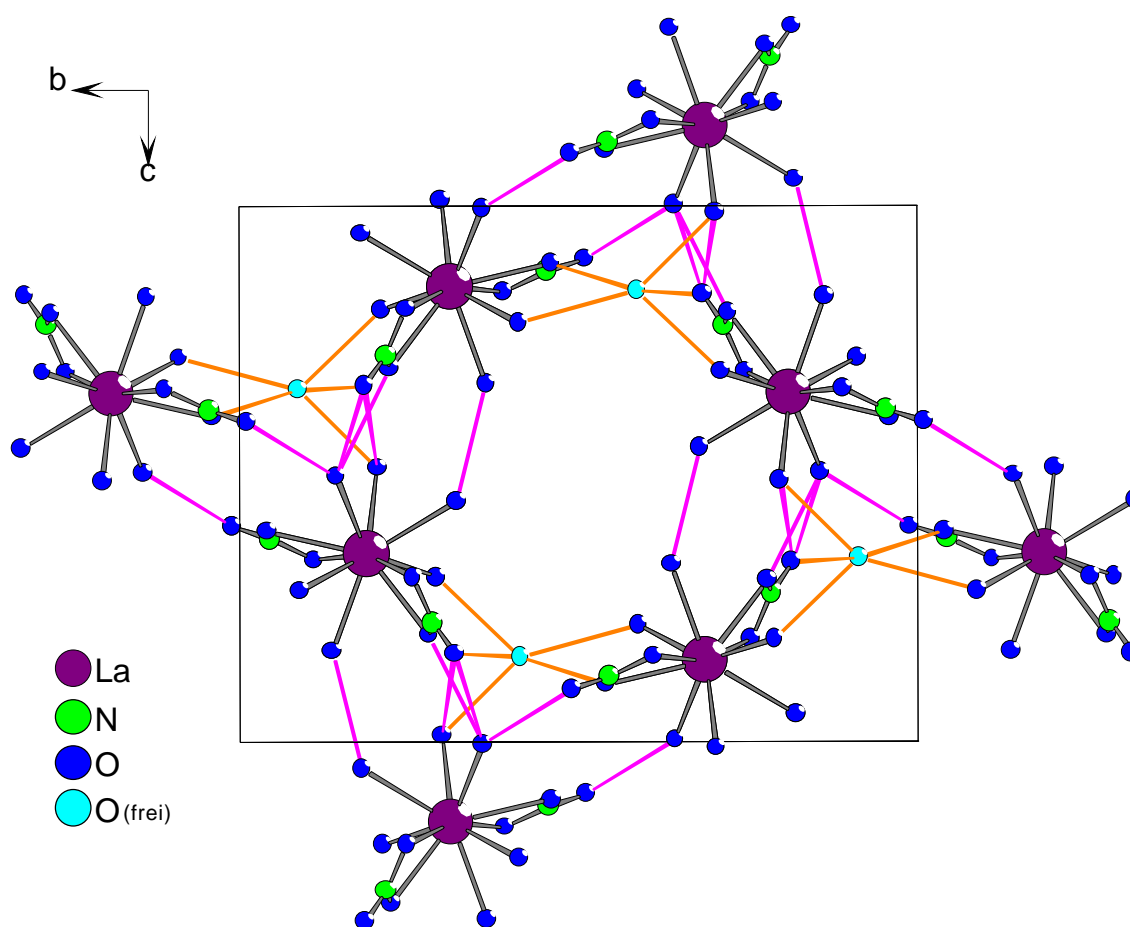


Abb. 11-7 : Mögliche $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken zwischen den $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Kationen (pink) und zu den freien Hydratwassermolekülen (orange). Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit fehlen die in dieser Darstellung die Ruthenatpolyeder.

Die Vernetzung von $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Kationen und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anionen erfolgt demgegenüber nur durch ein vergleichsweise schwach ausgeprägtes Wasserstoffbrückennetz, und zwar über die vier Donor/Akzeptor-Paare O1/O6, O2/O6, O3/Cl1 und O6/Cl1. Hierin betragen die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände 274,8 und 308,6 pm, die $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Abstände dagegen 321,4 und 330,0 pm. In beiden Fällen entspricht aber auch dies wiederum den für eine $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ - bzw. $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücke üblichen Werten. Eine graphische Darstellung dieser Wasserstoffbrücken ist sepa-

rat in Abbildung 11-8 gegeben.

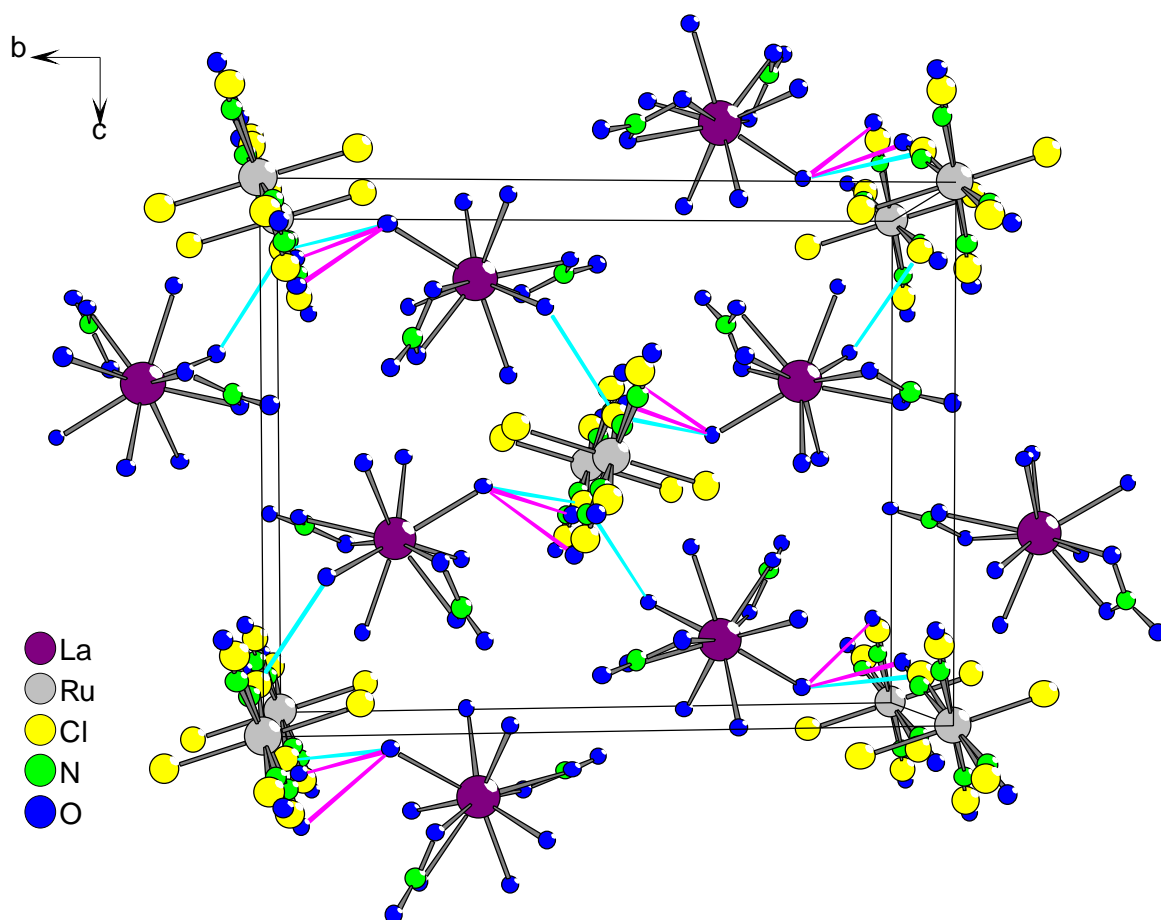


Abb. 11-5 : Mögliche O-H...O-Brücken (pink) und O-H...Cl-Brücken (türkis) zwischen den $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ - und $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ -Ionen. In dieser Darstellung fehlen die freien Kristallwassermoleküle.

12 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Chloronitrosylkomplexe des dreiwertigen Rutheniums mit ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen dargestellt und ihr struktureller Aufbau durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen charakterisiert.

Hierzu wurde ausgehend vom Ruthenium(III)chlorid-Hydrat zuerst das bekannte $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ hergestellt, welches über unterschiedliche Syntheseintermediate zu den Endprodukten umgesetzt wurde. Aufgrund der bekannten Hydrolysetendenz des $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anions in wässriger Lösung entstanden dabei neben den ursprünglich angestrebten Pentachloronitrosylruthenaten auch Aquatetrachloronitrosylruthenate und Tetrachlorohydroxonitrosylruthenate. Darüber hinaus kam es durch den Einbau von zwei unterschiedlichen Ionen in einigen Fällen zu interessanten Mischverbindungen. Alle Substanzen enthalten zudem variierende Mengen Kristallwasser, welches die Kationen als Solvathülle umgibt. Die komplexen Anionen liegen in den meisten Verbindungen als isolierte Polyeder vor. In einigen Fällen führt eine Verknüpfung mit den hydratisierten Kationen zur Bildung mehrkerniger Einheiten oder sogar zur Ausbildung zweidimensionaler Schichten. Zusätzlich kommt es in allen Salzen durch Wasserstoffbrücken zu einer Vernetzung von strukturbildenden Einheiten oder Schichten. Im Einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden :

$\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

monoklin

$\text{P2}_1/\text{a}$ (Nr.14)

$Z = 8$

$a = 1230,1(2) \text{ pm}$

$R_{\text{int}} = 0,0491$

$b = 1989,8(3) \text{ pm}$

$\text{Goof} = 1,083$

$c = 1245,0(2) \text{ pm}$

$\beta = 116,02(2)^\circ$

$R1 = 0,0844$

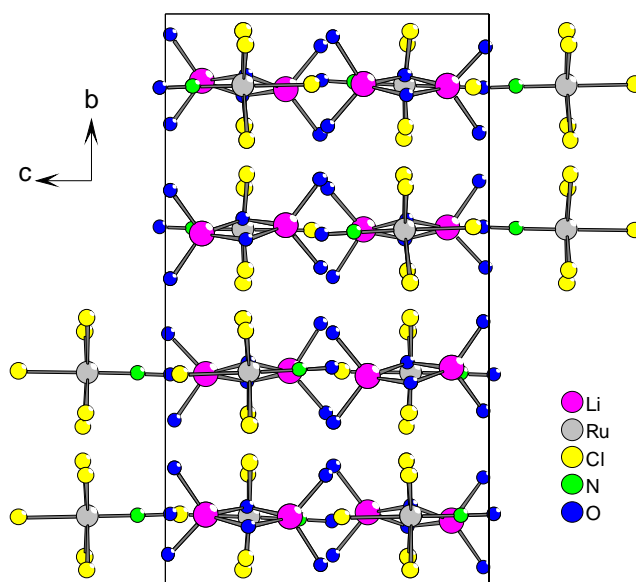
$R1 = 0,0467$

$wR2 = 0,1389$

$wR2 = 0,1264$

(alle Daten)

$[I_0 > 2\sigma(I)]$



Die durch Umsetzung von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ im molaren Verhältnis

1 : 1,87 gewonnene, sehr hygroskopische Verbindung wird aus oktaedrischen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ Anionen und kantenverknüpften $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Doppeltetraedern aufgebaut, die sich entsprechend der NaCl-Struktur im Kristall anordnen. Hierin bilden Chlor- und Sauerstoffatome eine hexagonal-dichteste Packung, deren Oktaeder- und Tetraederlücken jedoch nur teilbesetzt sind. Die isolierten Polyeder werden durch $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ - sowie $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Brücken dreidimensional verknüpft.

$\text{SrK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

monoklin

C2/c (Nr.15)

Z = 4

a = 2784,4(4) pm

 $R_{\text{int}} = 0,0626$

b = 691,58(7) pm

Goof = 0,911

c = 1366,4(2) pm

 $\beta = 102,63(2)^\circ$

R1 = 0,0495

R1 = 0,0315

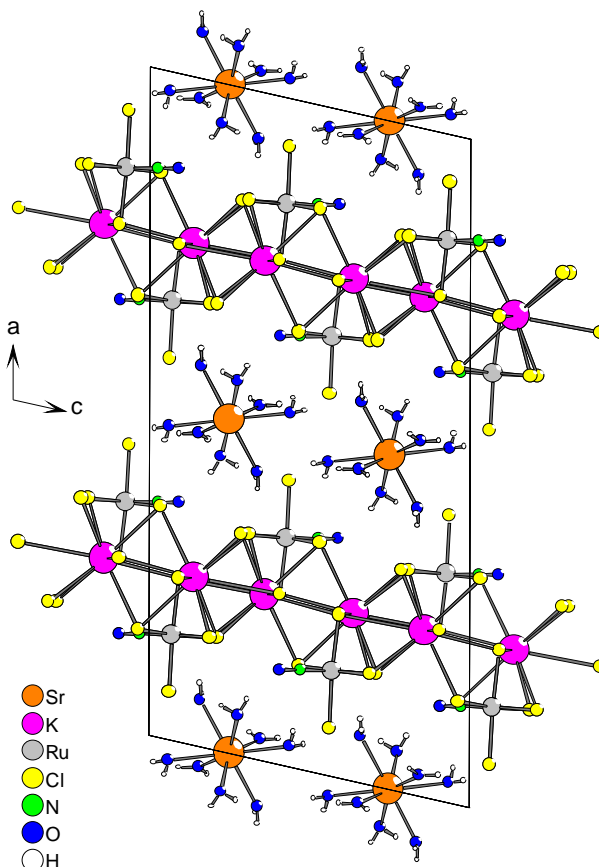
wR2 = 0,0634

wR2 = 0,0598

(alle Daten)

 $[I_0 > 2\sigma(I)]$

Das bei der Reaktion von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit leicht verunreinigtem $\text{Ag}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ im Verhältnis 1 : 1 gebildete Salz zeigt große strukturelle Ähnlichkeit zum homologen $\text{CaK}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, und kann wie dieses strukturell vom reinen Kaliumsalz abgeleitet werden. Im Kristall werden zweifach überkappte, kubische $[\text{KCl}_{10}]^9$ -Polyeder in (100) zu einem planaren $[\text{KCl}_3]^{2-}$ -Netz verknüpft, in das die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Oktaeder unter Bildung von $\{\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]_2\}^{2-}$ -Schichten integriert sind. Entlang [100] alternieren diese Schichten in strenger Abfolge mit zweifach überkappten, trigonal prismatischen $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -Ionen. Die isolierten Sr-Polyeder sind über O-H...Cl-Brücken mit den Schichten verknüpft.



$\text{Mg}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

monoklin

P2₁/c (Nr.14)

Z = 4

a = 1135,8(2) pm

 $R_{\text{int}} = 0,0540$

b = 1150,0(1) pm

Goof = 0,977

c = 1194,0(2) pm

 $\beta = 103,49(2)^\circ$ $[I_0 > 2\sigma(I)]$

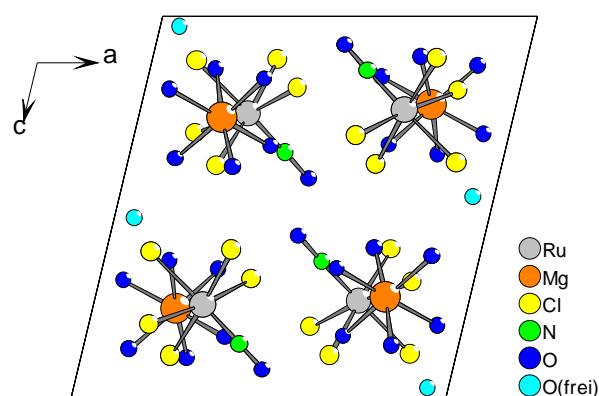
R1 = 0,0341

wR2 = 0,0815

Alle Daten

R1 = 0,0622

wR2 = 0,1006

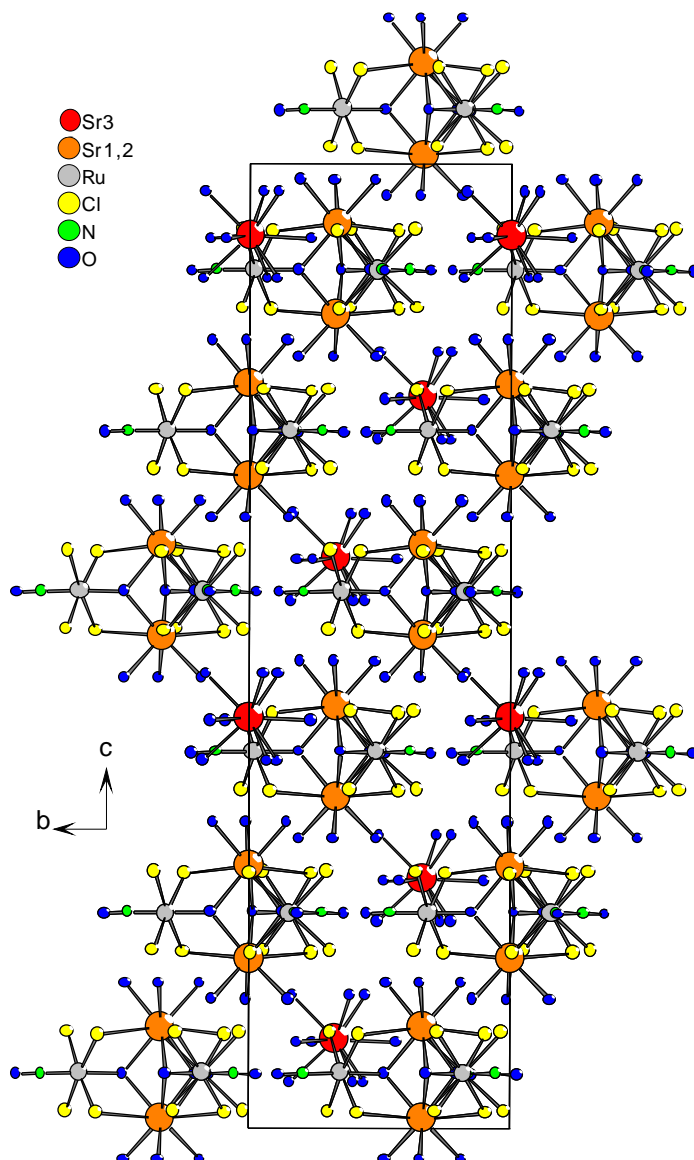


Die aus einer Umsetzung von $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Verhältnis 1 : 1,25 erhaltene, stark hygroskopische Verbindung baut sich aus oktaedrischen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anionen und $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kationen auf, die gemäß der NaCl-Struktur angeordnet sind. Ein zusätzlich vorhandenes, freies Kristallwassermolekül wird dabei in das zwischen den isolierten Polyedern ausgebildete System aus O-H...O- und O-H...Cl-Brücken integriert.

Sr[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 5 H₂O

hexagonal	R3c (Nr.161)
a = 1283,7(2) pm	Z = 18
c = 4102,4(6) pm	Goof = 0,904
Flack x = -0,03(1)	R _{int} = 0,1178
R1 = 0,0802	R1 = 0,0421
wR2 = 0,1025	wR2 = 0,0900
(alle Daten)	[I ₀ > 2σ(I)]

Das bei äquimolarer Umsetzung von Ag₂[Ru(NO)Cl₅] mit SrCl₂ · 6 H₂O entstehende Salz enthält neben isolierten, dreifach überkappten trigonalen [Sr(H₂O)₉]²⁺-Prismen auch ebenfalls dreifach überkappte trigonale [Sr(OH)₃Cl₃(H₂O)]⁴⁻-Prismen sowie [Ru(NO)Cl₄(OH)]²⁻-Oktaeder, welche über die Chloratome und Hydroxidgruppen zu komplexen fünfkernigen { (Sr(H₂O)₃)₃[Ru(NO)Cl₄(OH)]₃ }²⁻-Einheiten verknüpft sind. Die komplexen Anionen und Kationen ordnen sich im Kristall zu Schichten parallel (001) an, wobei jeder fünfkernigen Einheit ein [Sr(H₂O)₉]²⁺-Kationen der in Richtung [001] angrenzenden Schicht zugeordnet ist. Zwischen den strukturbildenden Einheiten kommt es zudem zur Ausbildung eines dreidimensionalen Wasserstoffbrückensystems.



Ca[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 4,3(3) H₂O

hexagonal	R3c (Nr.161)
a = 1274,3(1) pm	Z = 18
c = 4016,0(2) pm	Goof = 0,876
Flack x = -0,2(2)	R _{int} = 0,1840
R1 = 0,0778	R1 = 0,0491
wR2 = 0,1245	wR2 = 0,1147
(alle Daten)	[I ₀ > 2σ(I)]

Die Struktur der aus Ag₂[Ru(NO)Cl₅] und SrCl₂ · 6 H₂O dargestellten Verbindung unterscheidet sich von der homologen Strontiumverbindung Sr[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 5 H₂O lediglich in der Koordination des hydratisierten Erdalkalikations, dessen Solvathülle eine ausgeprägte Fehlordnung aufweist und dessen Wassergehalt daher nicht eindeutig definiert werden kann.

Ba[Ru(NO)Cl₄(OH)] · 2 H₂O

monoklin

P2₁/m (Nr. 11)

Z = 2

a = 862,1(1) pm

R_{int} = 0,0476

b = 681,53(9) pm

Goof = 1,057

c = 1003,8(2) pm

β = 105,07(2)°

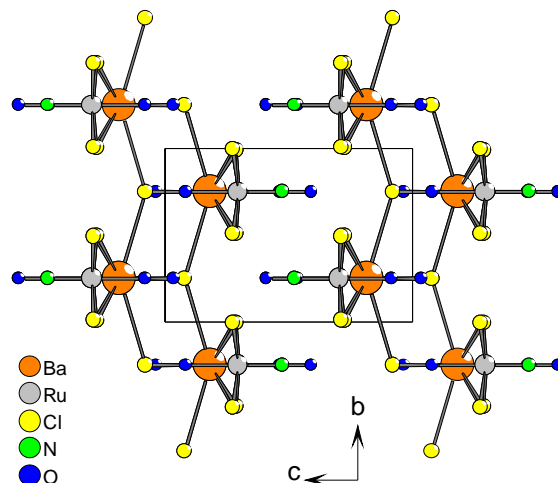
wR2 = 0,0738

wR2 = 0,0697

R1 = 0,0544

R1 = 0,0332

(alle Daten)

[I₀ > 2σ(I)]

Im durch Reaktion von Ba(OH)₂ · H₂O mit H₂[Ru(NO)Cl₅] im molaren Verhältnis von 1 : 1,25 erhaltenen Salz liegen neben [Ru(NO)Cl₄(OH)]²⁻-Oktaedern dreifach überkappte trigonale [Ba(H₂O)₂Cl₆]⁴⁻-Prismen vor. Im Kristall sind die Bariumpolyeder über Chloratome zu verzerrten, leiterartigen [Ba(H₂O)₂Cl₅]³⁻-Doppelsträngen verbunden, die sich in Richtung [010] nach dem Motiv einer hexagonalen Stabpackung anordnen und deren kurze Leiterachse parallel [101] verläuft. Die Verknüpfung von [Ba(H₂O)₂Cl₅]³⁻-Strängen und Ruthenatoktaedern in Richtung [100], ebenfalls über die Chloratome, führt dann zur Bildung von elektrisch neutralen, gewellten Schichten parallel (001), innerhalb derer O-H...O- und O-H...Cl-Brücken vorliegen.

Ba[Ru(NO)Cl₄(H₂O)]₂ · 5 H₂O

monoklin

P2₁/c (Nr. 15)

Z = 4

a = 8,128 pm

R_{int} = 0,0483

b = 22,037 pm

Goof = 0,915

c = 11,799 pm

β = 108,92°

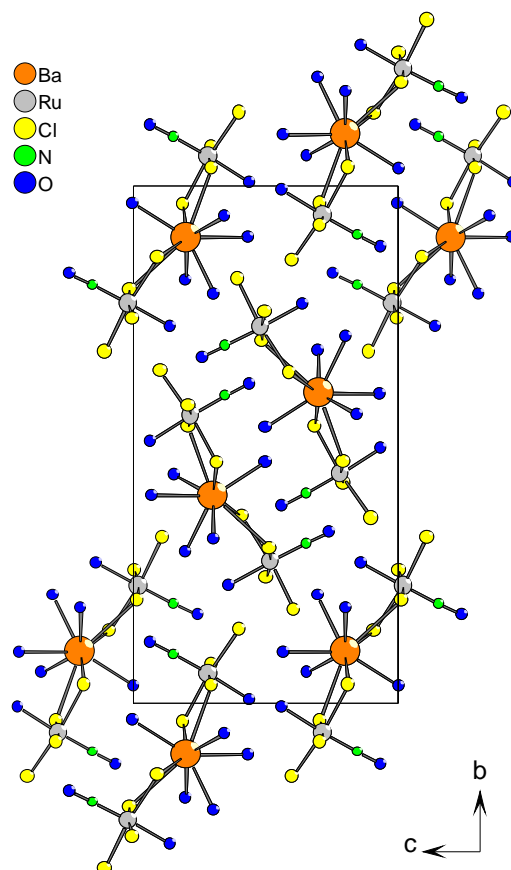
wR2 = 0,0738

wR2 = 0,0697

R1 = 0,0544

R1 = 0,0332

(alle Daten)

[I₀ > 2σ(I)]

Die bei der Umsetzung von Ba(OH)₂ · H₂O und H₂[Ru(NO)Cl₅] im molaren Verhältnis von 1 : 1,25 gewonnene Verbindung enthält neben dreifach überkappten trigonalen [Ba(H₂O)₂Cl₆]⁴⁻-Prismen [Ru(NO)Cl₄(OH)]²⁻-Oktaeder, die über Chlorbrücken zu {Ba(H₂O)₅[Ru(NO)Cl₄(OH)]₂}-Molekülen verknüpft sind. Im Kristall ordnen sich die iso-

lierten, dreikernigen Einheiten in (100) nach Art eines Webmusters an, wobei sie durch ein dreidimensionales System aus O-H...O und O-H...Cl-Brücken verbunden werden.

Pr[Ru(NO)Cl₄(OH)]₃ · 9 H₂O

monoklin

$P\bar{1}$ (Nr.2)

$Z = 2$

$a = 1281,6(2)$ pm

$\alpha = 93,40(2)^\circ$

$b = 1340,4(2)$ pm

$\beta = 90,19(2)^\circ$

$c = 1869,7(3)$ pm

$\gamma = 90,22(2)^\circ$

$R_{\text{int}} = 0,1209$

Goof = 0,791

wR2 = 0,1572

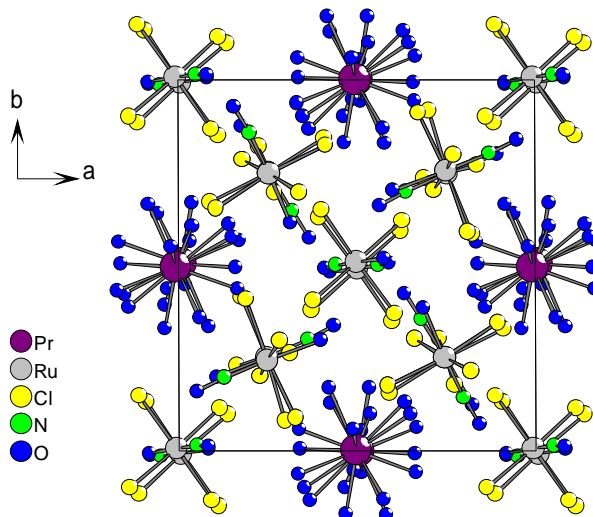
wR2 = 0,1180

R1 = 0,1405

R1 = 0,0517

(alle Daten)

$[I_0 > 2\sigma(I)]$



Das durch Reaktion von $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ mit $\text{Pr}(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 1 : 1,25 entstehende Salz wird aus oktaedrischen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]^{2-}$ -Anionen und dreifach-überkappten trigonal-prismatischen $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Kationen mit fehlgeordneter Solvathülle aufgebaut. Die komplexen Anionen und Kationen ordnen sich im Kristall analog den Calcium- und Sauerstoffatomen in der Perowskit-Struktur an, und bilden wie die Atome dort eine kubisch-dichteste Packung. Die isolierten Polyeder werden durch O-H...Cl-Brücken dreidimensional verknüpft.

Er[Ru(NO)Cl₅](NO₃) · 12 H₂O

orthorhombisch

Cmca (Nr.64)

$a = 862,1(1)$ pm

$Z = 8$

$b = 681,53(9)$ pm

$R_{\text{int}} = 0,0476$

$c = 1003,8(2)$ pm

Goof = 1,057

wR2 = 0,0738

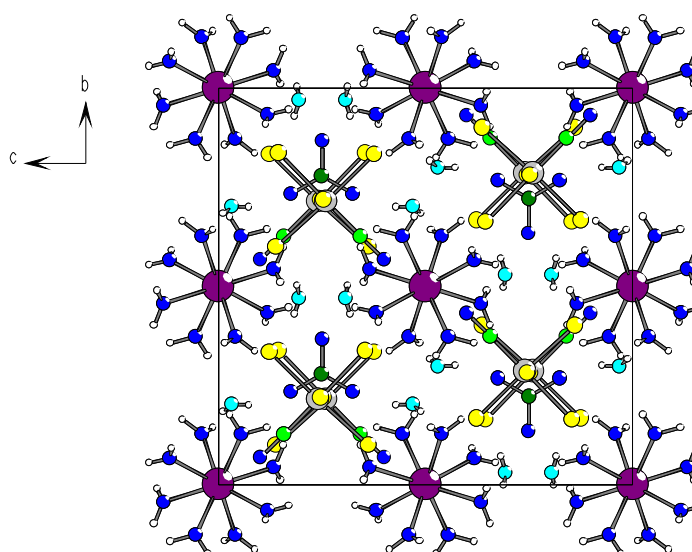
wR2 = 0,0697

R1 = 0,0544

R1 = 0,0332

(alle Daten)

$[I_0 > 2\sigma(I)]$



In der bei Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ anfallende Verbindung liegen oktaedrische $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]^{2-}$ -Anionen und quadratisch-antiprismatische $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -Kationen vor, deren Anordnung im



Kristall dem CsCl-Typ entspricht. Die darüber hinaus in der Verbindung enthaltenen, nicht koordinierenden Nitratgruppen ordnen sich dabei in die Erdalkalischichten ein, während die vier freien Kristallwassermoleküle zusätzliche Hydratschichten bilden, die zwischen den Schweratomschichten platziert sind. Die freien Teilchen werden über ein dreidimensionales System aus O-H...O- und O-H...Cl-Brücken mit den komplexen Anionen verbunden.

$\text{La}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

monoklin

$P2_1/c$ (Nr.14)

$Z = 8$

$a = 692,25(7) \text{ pm}$

$R_{\text{int}} = 0,0476$

$b = 1650,7(1) \text{ pm}$

Goof = 1,057

$c = 1311,9(1) \text{ pm}$

$\beta = 93,80(1)^\circ$

wR2 = 0,1062

wR2 = 0,1015

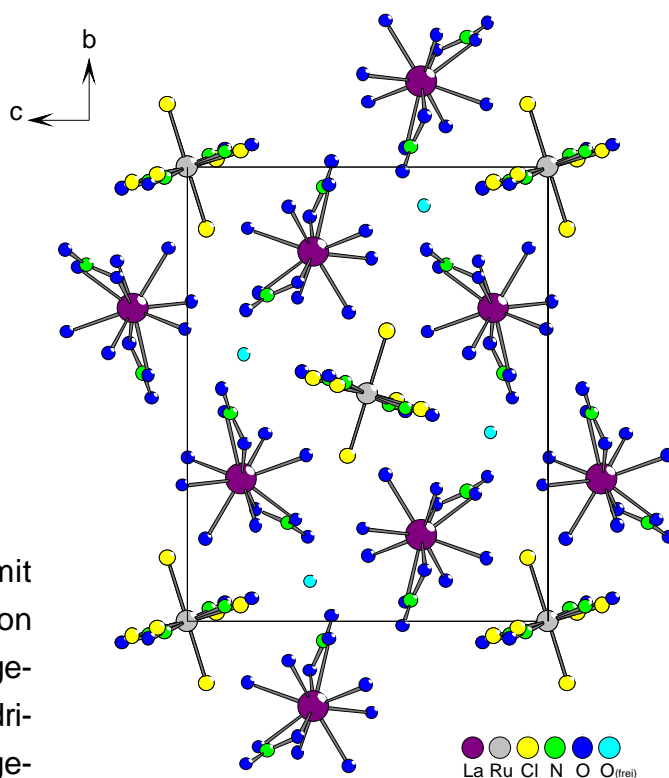
R1 = 0,0524

R1 = 0,0406

(alle Daten)

$[I_0 > 2\sigma(I)]$

Das bei Reaktion von $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ mit $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im molaren Verhältnis von 1 : 1 gebildete Salz enthält neben zwei ungebundenen Kristallwassermolekülen oktaedrische $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH})]^{2-}$ -Anionen mit fehlgeordneter Nitrosylgruppe sowie vierfach überkappte trigonale $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -Prismen, in denen die Nitratgruppen chelatisierend an das Seltenerd-kation gebunden sind. Die Anordnung der komplexen Ionen im Kristall entspricht dabei einem stark verzerrten AlB_2 -Typ. Über ein mehrdimensionales Wasserstoffbrückensystem erfolgt zudem eine Vernetzung der isolierten Polyeder.



Weitergehende röntgenographische, schwingungsspektroskopische oder thermoanalytische Untersuchungen der neuen Chloronitrosylruthenate waren nicht möglich, da die Substanzen entweder ein stark ausgeprägtes hygroskopisches Verhalten zeigten, nur bei Temperaturen um den Gefrierpunkt stabil sind oder aufgrund des Hydrolysegleichgewichts nicht phasenrein zu gewinnen waren.

13 Literatur

- [1] C. Claus, *Liebigs Ann.*, **59**, (1846), 234
- [2] A. Joly, *Comp. rend. Acad. Sci. Ser. C* **107**, (1888), 994
- [3] A. Werner, A.P. Smirnoff, *Hel. Chim. Acta* **3**, (1920), 737
- [4] J.M. Fletcher, F.S. Martin, *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energie, Geneva 1955*, United Nations, New York, Vol II, (1956), 141
- [5] W.P. Griffith, *The Chemistry of the Rare Platinum Metals*, Intern. Publ. London, (1967)
- [6] U. Hauser, V. Oestreich, H.D. Rohrweck, *Z. Phys.* **A 280**, (1977), 17
- [7] H. Zöllner, T. Woike, W. Krasser & S. Haussühl, *Z. Kristallogr.* **188**, (1989), 139
- [8] T. Woike, W. Krasser, P.S. Bechthold, S. Haussühl, *Phys. Rev. Lett.* **53**, (1984), 1767
- [9] T. Woike, S. Haussühl, *Solid State Commun.* **86**, (1993), 333
- [10] J. L. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **16**, (1894), 388
- [11] V.S. Psalides, L.A. Butman, P.M. Zorkii, N.M. Sinitsyn, *Mosc. Univ. Chem. Bull.* **14**, (1973), 29
- [12] A. Joly, *Encyclopédie Chimique*, Paris (1900), Bd.3(17), 182, 189, 191
- [13] C. Claus, *J. prakt. Chem.*, **79**, (1860), 40
- [14] N.M. Sinitsyn, K.I. Petrov, *J. Struct. Chem.*, **9**, (1968), B6
- [15] T.S. Kodashova, G.B. Bokii, *Zh. Struct. Khimii*, **1,2** (1960), 151
- [16] J.T. Veal, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **11**, (1972), 1420
- [17] J.T. Veal, D.J. Hodgson, *Acta Cryst.*, **B28**, (1972), 3525
- [18] A.S. Salamov, K.T. Sharipov, N.A. Parpiev, M.A. Porai-Koshits, Y.N. Mikhailov, A.S. Kanishcheva, N.M. Sinitsyn, A.A. Svetlov, *Sov. J. Coord. Chem.* **10**, (1984), 712
- [19] A.S. Salamov, Y.N. Mikhailov, A.S. Kanishcheva, A.A. Svetlov, N.M. Sinitsyn, M.A. Porai-Koshits, N.A. Parpiev., *Russ. J. Inorg. Chem.* **34**, (1989), 216
- [20] Y.N. Mikhailov, A.S. Kanishcheva, A.A. Svetlov., *Russ. J. Inorg. Chem.* **34**, (1989), 1603
- [21] N.N. Nevskii, N.M. Sinitsyn, A.A. Svetlov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **35**, (1990), 653
- [22] A.E. Emel'yanov, S.A. Gromilov, I.A. Baidina, A.V. Virovets, A.V. Belyaev, V.A. Logvinenko, *J. Struct. Chem.*, **40**, (1999), 883
- [23] A.E. Emel'yanov, I.A. Baidina, S.A. Gromilov, A.V. Virovets, A.V. Belyaev, *J. Struct. Chem.*, **41**, (2000), 463
- [24] STOE & Cie GmbH, VISUAL X-POW 1.04, Darmstadt, 1999
- [25] G. Berghoff, DIAMOND 1.1, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn, 1995
- [26] J.R. Drurig, W.A. McAllister, J.N. Willis, E.E. Mercer, *Spectrochim. Acta*, **22**, (1966), 1091

- [27] J.T. Veal, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **11**, (1972), 1420
- [28] E.E. Mercer, W.M. Campbell, R.M. Wallace, *Inorg. Chem.*, **3**, (1964), 1018
- [29] N.M. Sinitsyn, O.E. Zvyagintsv, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **11**, (1966), 108
- [30] L.J. Ferrugia, *Platon für Windows*, University of Glasgow, (1998)
- [31] The International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Reidel Publishing Company, 1983
- [32] STOE & Cie GmbH, X-RED 1.07, Darmstadt, 1999
- [33] STOE & Cie GmbH, X-SHAPE 1.01, Darmstadt, 1996
- [34] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen 1997
- [35] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen 1997
- [36] R.X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.*, **C44**, (1988), 775
- [37] H.D. Lutz, *Struct. Bond.*, **69**, (1988), 97
- [38] G.Derenthal, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, (1999)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen all jenen Personen danken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die faszinierende Themenstellung, die Möglichkeit diese Arbeit hier im Institut anzufertigen und seine Betreuung in der Zeit ihres Entstehens.

Herrn Priv. Doz. Dr. Matthias Wickleder und Herrn Prof. Bohaty danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Dirk Hinz-Hübner bin ich für die wirklich zahllosen Um-Integrationen meiner Kristalle, seiner steten und geduldigen Hilfe bei manchem "krummen Hund" und nicht zuletzt seiner un-nachahmlichen Mischung aus Lob und Kritik zu großem Dank verpflichtet.

Monika und Claudia schulde ich ebenso Dank für die vielen kleinen Tips, Ratschläge und Hilfestellungen beim Kristallrechnen, Poster erstellen, Daten konvertieren etc.

Für die Vermessung der Einkristalle und Pulverproben ein dickes DANKE an Ingrid, Host und Ingo, die sich leider viel zu häufig mit "6-10-13" haben herumschlagen müssen.

Meinen Laborkolleginnen und -kollegen Heike, Anja, Petia, Elena, Holger, Christian und Wassiliki ein herzliches Dankeschön für die angenehme und lockere Arbeitsatmosphäre, ihre Geduld mit meinem Ordnungstick, der die halbe Laborausstattung in meine Schubladen wandern lies und ihre Toleranz gegenüber meinem Pflanzenwahn, der 109a binnen kürzester Zeit in ein dichtes und wucherndes Gewächshaus verwandelte.

Den Mitgliedern unserer täglichen Kaffeerunde Norbert, Klaus, Catharina und Liesbet möchte ich für die vielen interessanten, schrägen und lustigen Diskussionen danken, die oft in die erstaunlichsten Richtungen abdrifteten und die mir so einige Muskelkater im Zwerchfell verursacht haben.

Bei den namentlich nicht erwähnten Arbeitskreismitgliedern bedanke ich mich für die vielen kleinen Gefälligkeiten, das gute Arbeitsklima und nicht zuletzt die Geselligkeit auf Tagungen, sommerlichen Grillabenden und feucht-fröhlichen Doktorfeiern.

Norbert, Monika, Dirk und Claudia danke ich darüber hinaus ganz besonders herzlich für die vielen aufmunternden Worte und ihren moralischen Beistand in der Endphase des Zusammenschreibens - ohne sie wäre ich sicher nicht rechtzeitig fertig geworden !!!

Großen Dank schulde ich schließlich auch meinen Eltern, ohne deren Ermutigung, Unterstützung und Geduld diese Arbeit niemals in Angriff genommen und beendet worden wäre.

Hiermit versichere ich, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, die verwendeten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken in Wortlaut oder Sinn entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Hochschule zur Prüfung vorgelegen hat, daß sie abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

- Keine Teilpublikationen -

Köln, den 16 Dezember 2002